

Synthese von stickstoffverbrückten Bis-Phosphaalkenen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Rafael Guerrero Gimeno

aus Zaragoza (Spanien)

1. Referent:

Prof. Dr. W.- W. du Mont

2. Referent:

Prof. Dr. M. Tamm

eingereicht am:

04.02.2008

mündliche Prüfung (Disputation) am:

09.04.2008

Druckjahr 2008

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Guerrero Gimeno, R.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: Metallierung von Aminophosphaalkenen – Ein geeigneter Syntheseweg zum P-N-P?. (Poster) 34. 8. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute, Warnemünde (2005).

Guerrero Gimeno, R.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: Synthese von bifunktionalen Aminophosphaalkenen (Vortrag). 9. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute, Warnemünde (2006).

Birzoi, R. M.; Mitrofan, C.; Bugnariu, D.; Guerrero Gimeno, R.; Gust, T.; Riecke, A.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: Steric tuning of new bifunctional Phosphaalkenes (Poster). 9. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute, Warnemünde (2006).

Guerrero Gimeno, R.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: Bifunktionelle Aminophosphaalkene: Synthese und Stabilität (Vortrag). GDCh Jungchemiker Forum, Braunschweig (2006).

Guerrero Gimeno, R.; Birzoi, R. M.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: *N*-, *C*- und *P*-Funktionalisierung *N*-metallierter Aminophosphaalkene (Poster). 13. Vortragstagung GDCh Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Aachen (2006).

Mitrofan, C.; Bugnariu, D.; Guerrero Gimeno, R.; Birzoi, R. M.; Gust, T.; Riecke, A.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: Steric tuning of new bifunctional Phosphaalkenes (Poster). 13. Vortragstagung GDCh Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Aachen (2006).

Guerrero Gimeno, R.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.: On the way to Imino-bridged Bis(phosphaalkenes), properties of 1-Aza-2-Phosphaallylanions (Vortrag). 4th PhD Workshop on Phosphorus Chemistry, Zandvoort, Niederlande (2007).

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juni 2003 bis April 2008 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont.

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont, für seine stete Bereitschaft zur klärenden Diskussion, seine Anregungen und sein unermüdliches Interesse an meinem Forschungsgebiet. Durch die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die großzügig zur Verfügung gestellten Mittel wurde diese Arbeit ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. M. Tamm danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. R. Bartsch danke ich für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, die mir sehr geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones, Herrn Dr. C. Hrib, Herrn Dr. C. Daniliuc und Frau Dipl. Chem. R. M. Bîrzoî danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse sowie ihre zahlreichen geduldigen Versuche geeignete Einkristalle zu finden.

Herrn Prof. Dr. L. Ernst und Frau Dr. K. Ibrom gilt mein Dank für die Anfertigung der Spektrenanalysen. Zudem danke ich Frau P. Holber-Schultz, Frau I. Rübesamen und Frau D. Deuse für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Allen weiteren Mitgliedern der zentralen Einrichtungen des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig, namentlich Frau G. Kraft und Frau M. Monien (Elementaranalyse), Herrn H. Schaub und Frau U. Heill, Herren W. Küsterman und H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), Herren B. Heinemann und J. Gebhardt (feinmechanische Werkstatt), Herrn I. Kurz (Glasgerätelager), Frau I. Kossebau, Frau U. Badke, Frau B. Junge und Frau M. Mieke (Sekretariat) und Herren T. Kaschner, R. Gruß, M. Kruse und K. H. Matthias (ZLChem) danke ich für ihre Bemühungen.

Herrn Dr. Carsten Thöne gilt mein Dank für die Betreuung während meines sechsmonatigen Sokrates-Aufenthalts im Arbeitskreis und für das sehr gute Arbeitsklima.

Zudem gilt allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und meinen Kollegen - vor allem Christoph Wölper, Emma Seppälä, Constantin Daniliuc, Natalia Narro, Fabiola Vancea, Delia Bugnariu, Ioana Cartis, Cristian Hrib, Eva-Maria Zerbe, Sascha Kollmann, Cristina Mitrofan, Roxana Bîrzo, Christine Goers, Antje Riecke und Dana Lungu– mein Dank für den Spaß sowohl während als auch nach der Arbeit.

Des Weiteren bin ich den Studenten und Auszubildenden, die ich betreuen dürfte zu großem Dank verpflichtet. Iñaki Valencia, Lauri Lintuvuori, Christine Adrian, Andrea Winkler, Nadine Schulze, Markus Zobik, Jendrick Pufahl und Steffanie Wroblewitz: vielen Dank!

Mein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin Lucia Schober dafür, dass sie mir jeder Zeit zur Seite stand und mich stets verständnisvoll unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	14
3 Diskussion der Ergebnisse	15
3.0 Anmerkungen zur Nummerierung der Verbindungen	15
3.1 Reaktionen unter Trimethylchlorsilanabspaltung	17
3.1.1 1:1-Umsetzung von 1 mit Trimethylsilylaminen	17
3.1.2 Umsetzung von 1 mit Trimethylsilylaminen im Verhältnis 2:1	18
3.1.3 Umsetzung von 1 mit Trimethylsilyl-aminophosphaalkenen	21
3.1.4 Zusammenfassung zur Trimethylchlorsilanabspaltung	26
3.2 Abspaltung von Trimethylchlorstannan	27
3.2.1 Umsetzung von 1 mit Trimethylstannylaminen im Verhältnis 1:1	27
3.2.2 Umsetzung von 1 mit Trimethylstannylaminen im Verhältnis 2:1	31
3.3 HCl – Eliminierung	33
3.3.1 2:1- Umsetzungen von 1 mit primären Aminen	34
3.3.2 1:1- Umsetzungen von 1 mit Aminophosphaalkenen	37
3.4 Versuchte Umaminierungen zwischen Aminophosphaalkenen	39
3.5 Lithiumchloridabspaltung	41
3.5.1 Umsetzung von 1 mit Lithiumamiden	42
3.5.2 Umsetzung von Aminophosphaalkenen mit Lithiumalkylen	44
3.6 Lithiumchloridabspaltung nach Metallierung mit LDA	51
3.6.1 Lithium-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphane	52
3.6.2 Theoretische Berechnungen von 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen	54
3.6.3 Umsetzungen von Amidophosphaalkenen 29abd mit Chlorphosphaalkenen	58
3.7 Reaktivität der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen	72
3.7.1 Umsetzungen mit einem Kronenether	73
3.7.2 Umsetzungen mit Trialkylelementchloriden der Gruppe 14	74
3.7.3 Umsetzungen mit Alkylchloriden	92
3.7.4 Umsetzungen mit Diorganylchlorphosphinen	94

3.7.4.1 Zusammenfassung der Umsetzungen von Lithiumamido-phosphaalkenen 29a und 29b mit Dialkyl- und Diarylchlor-phosphinen	104
3.7.5 Orientierende Versuche zu Umsetzungen mit Übergangmetall-Komplexen	106
3.7.6 Umsetzungen mit Chalkogenen	112
3.7.7 Zusammenfassung der Reaktionsmöglichkeiten der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen	114
3.8 Alternative Synthesenwege für 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen	115
4 Zusammenfassung	120
5 Experimenteller Teil	123
5.1 Allgemeines	123
5.1.1 Arbeitstechniken	123
5.1.2 Meß- und Analysemethoden	123
5.1.3 Verwendete Chemikalien	124
5.1.4 Entsorgung	125
5.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen	125
5.2.1 P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (1)	125
5.2.2 P-Chlor-[bis(isopropyl dimethylsilyl)methylen]phosphan (2)	126
5.2.3 Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (3)	126
5.2.4 Trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (4)	127
5.2.5 Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (5)	127
5.2.6 Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (6)	127
5.2.7 Diethylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (7)	128
5.2.8 Dimethylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (8)	128
5.2.9 t-Butyldimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (9)	129
5.2.10 t-Butyl-(trimethylsilyl)-amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (10)	129
5.3 Trimethylchlorsilan Abspaltung	130
5.3.1 1:1- Umsetzung von 1 mit Tris(trimethylsilyl)amin	130
5.3.2 2:1- Umsetzung von 1 mit Tris(trimethylsilyl)amin	130
5.3.3 Umsetzung von 1 mit Trimethylsilyldiisopropylamin	131
5.3.4 Umsetzung von 6 mit Trimethylchlorsilan	131
5.3.5 Umsetzung von 5 mit 1	132
5.3.6 Umsetzung von 10 mit 1	135
5.3.7 Umsetzung von 5 mit 2	136

5.3.8 Umsetzung von 4 mit 1	136
5.3.9 2:1- Umsetzung von 1 mit Hexamethyldisilazan	137
5.3.10 1:1- Umsetzung von 1 mit N,N- Bis(Trimethylsilyl)-methylamin	138
5.3.11 2:1- Umsetzung von 1 mit N,N- Bis(trimethylsilyl)-methylamin.....	138
5.4 Trimethylchlorstannanabspaltung	139
5.4.1 1:1- Umsetzung von 1 mit Tris(trimethylstannyl)amin.....	139
5.4.2 1:1 Umsetzung von 2 mit Tris(trimethylstannyl)amin	139
5.4.3 1:1- Umsetzung von 1 mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]-amin	140
5.4.4 1:1- Umsetzung von Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin mit n-BuLi und anschließender Zugabe von einem Äquivalent 1	141
5.4.5 1:1- Umsetzung von Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin mit n-BuLi und anschließender Zugabe von zwei Äquivalenten 1	141
5.4.6 2:1- Umsetzung von 1 mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]-amin	142
5.4.7 1:1- Umsetzung von 2 mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]-amin	143
5.5 Baseninduzierte HCl-Eliminierung	143
5.5.1 Umsetzung von 3 mit 1	143
5.5.2 Umsetzung von 4 mit 1	144
5.5.3 Umsetzung von 8 mit 1	144
5.5.4 1:4- Umsetzung von 1 mit Tert-butyl-amin	145
5.5.5 2:1- Umsetzung von 1 mit Tert-butylamin.....	145
5.5.6 1:1- Umsetzung von 1 mit n-Propylamin.....	146
5.5.7 1:1- Umsetzung von 1 mit Lithium-n-propylamid.....	146
5.5.8 2:1- Umsetzung von 1 mit n-Propylamin.....	147
5.6 Versuchte Umaminierung zwischen Aminophospha-alkenen	147
5.6.1 Umsetzungen von 3 und 6.....	147
5.6.2 Umsetzungen von 3 und 7.....	148
5.7 Umsetzung von 1 mit Lithiumamiden.....	148
5.7.1 3:1- Umsetzung von 1 mit Lithiumnitrid	148
5.7.2 Umsetzung von 1 mit Dilithiumdimethyl-tert-butylsilylamid	149
5.8 Metallierung mit Lithiumalkylidenverbindungen	149
5.8.1 Umsetzungen von 3.....	149
5.8.1.1 Umsetzung mit n-BuLi.....	149
5.8.1.2 Umsetzung mit t-BuLi	150

5.8.1.3 Umsetzung mit s-BuLi	151
5.8.1.4 Umsetzung mit MeLi	152
5.8.2 Umsetzungen von 4	152
5.8.2.1 Umsetzung mit n-BuLi.....	152
5.8.2.2 Umsetzung mit t-BuLi	153
5.8.2.3 Umsetzung mit MeLi	154
5.8.3 Umsetzungen von 9	154
5.8.3.1 Umsetzung mit n-BuLi.....	154
5.9 Metallierung mit LDA.....	155
5.9.1 Darstellung von Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)-methylen] phosphan (29b).....	155
5.9.1.1 Umsetzung von 29b mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)-methylen]phosphan ...	156
5.9.1.2 Umsetzung von 29b mit einem Überschuss an P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan	157
5.9.1.3 Umsetuzung von 29b mit P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)-methylen]phosphan	158
5.9.1.4 Umsetzung von 29b mit 12-Krone-4	158
5.9.1.5 Umsetzung von 29b mit Trimethylchlorgerman.....	158
5.9.1.6 Umsetzung von 29b mit Trimethylchlorstannan.....	159
5.9.1.7 Umsetzung von 29b mit Trimethylchlorsilan	160
5.9.1.8 Umsetzung von 29b mit Isopropyldimethylchlorsilan.....	160
5.9.1.9 Umsetzung von 29b mit tert-Butyldimethylchlorsilan.....	160
5.9.1.10 Umsetzung von 29b mit Phenyldimethylchlorsilan	161
5.9.1.11 Umsetzung von 29b mit Isopropylchlorid	161
5.9.1.12 Umsetzung von 29b mit Tert-butylchlorid.....	161
5.9.1.13 Umsetzung von 29b mit tert-Butylisopropylchlor-phosphan.....	162
5.9.1.14 Umsetzung von 29b mit Diisopropylchlorphosphan	163
5.9.1.15 Umsetzung von 29b mit Di-tert-Butylchlorphosphan.....	164
5.9.1.16 Umsetzung von 29b mit Diphenylchlorphosphan.....	164
5.9.1.17 Umsetzung von 29b mit Silberchlorid	165
5.9.1.18 Umsetzung von 29b mit Kupfer(I)chlorid	165
5.9.1.19 Umsetzung von 29b mit Nickelocen.....	165
5.9.1.20 Umsetzung von 29b mit CpMo(CO) ₃ Br	166

5.9.1.21 Umsetzung von 29b mit CpTiCl_3	166
5.9.1.22 Umsetzung von 29b mit Cp_2ZrCl_2	167
5.9.1.23 Umsetzung von 29b mit Selen	167
5.9.1.24 Umsetzung von 29b mit Tellur	167
5.9.2 Darstellung von Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (29a).....	168
5.9.2.1 Umsetzung von 29a mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan ...	168
5.9.2.2 Umsetzung von 29a mit P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphan	169
5.9.2.3 Termische Belastung der Verbindung 14a.....	170
5.9.2.4 Umsetzung von 29a mit 12-Krone-4.....	171
5.9.2.5 Umsetzung von 29a mit Trimethylchlorgerman	172
5.9.2.6 Umsetzung von 29a mit Trimethylchlorsilan.....	172
5.9.2.7 Umsetzung von 29a mit Diisopropylchlorphosphan.....	173
5.9.2.8 1:1- Umsetzung von 29a mit CpTiCl_3	173
5.9.2.9 2:1- Umsetzung von 29a mit CpTiCl_3	174
5.9.2.10 3:1- Umsetzung von 29a mit CpTiCl_3	174
5.9.3 Darstellung von Lithium-tert-butyldimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen] phosphan (29d)	175
5.9.3.1 Umsetzung von 29d mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan ...	175
5.9.3.2 Umsetzung von 29d mit P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphan	176
5.10 Metallierung mit Natrium.....	176
5.10.1 Darstellung von Natrium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (70).....	176
5.10.1.1 Umsetzung von 70 mit 15-Krone-5	177
5.10.1.2 Umsetzung von 70 mit 18-Krone-6	177
5.10.1.3 Umsetzung von 70 mit Phenyldimethylchlorsilan	178
5.11 Umsetzung mit anderen Metallierungsmitteln	178
5.11.1 Umsetzungen von 3	178
5.11.1.1 Umsetzung mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid	178
5.11.1.2 Umsetzung mit Lithium	179
5.11.1.3 Umsetzung mit Dimethylzink	179

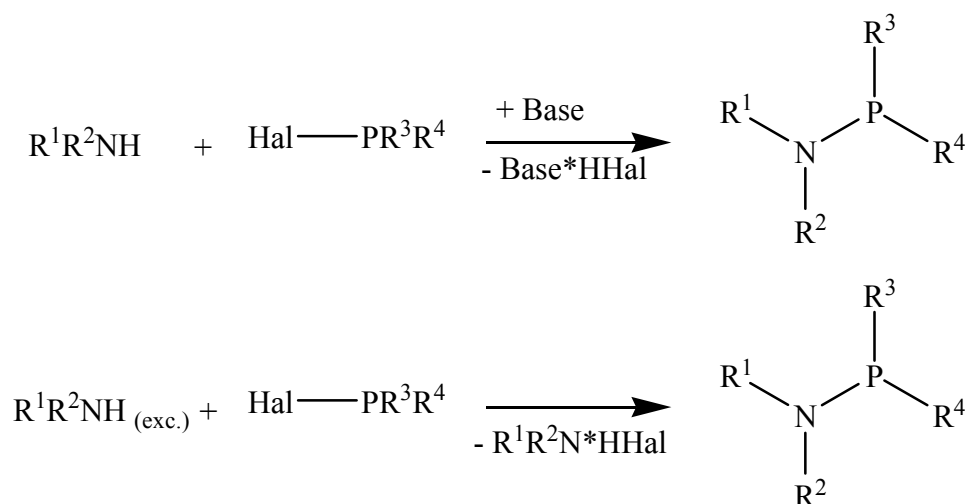
5.11.1.4 Umsetzung mit Kalium-tert-butoxid (Darstellung von Kalium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen] phosphan (71b)).....	180
5.11.1.4.1 Umsetzung von 71b mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan	180
5.11.2 Umsetzungen von 4	181
5.11.2.1 Umsetzung mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid	181
5.11.2.1.1 Umsetzung mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan.....	181
5.11.2.2 Umsetzung mit Kaliumhydrid.....	182
5.11.2.2.1 Umsetzung mit 18 – Krone – 6	182
5.11.2.3 Umsetzung mit Kalium-tert-butoxid	182
5.11.2.3.1 Umsetzung mit 18-Krone-6.....	183
6 Verzeichnis der numerierten Verbindungen	184
7 Anhang	191
7.1 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole	191
7.2 Strukturdaten	192
7.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 39	192
7.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 56b	198
8 Literaturverzeichnis.....	202

1. Einleitung

Mit der Entdeckung der ersten λ^3 -Organophosphor-Verbindung mit einer P-N-Einfachbindung von Michaelis im Jahr 1903 wurde das neue und interessante Forschungsgebiet der Aminophosphine eröffnet ^[1]. 1970 „katalysierte“ der so genannte „Ligand-Effekt“ ^[3] die Suche nach neuen Liganden, die in der Katalyse angewendet werden konnten. Dementsprechend stieg der Anzahl der Publikationen, die über die neuen „Kandidaten“ berichteten. Obwohl die Effekte von Phosphan-Liganden in der Katalyse schon seit 1948 bekannt sind ^[2], wurden P-N-Liganden erst im Jahr 1976 von Fiorini et al. eingesetzt ^[4-8]. Heutzutage spielen P-N-Liganden, besonders wegen der zahlreichen Beiträge von Woollins et al., eine bedeutungsvolle Rolle in der Katalyse ^[9-13].

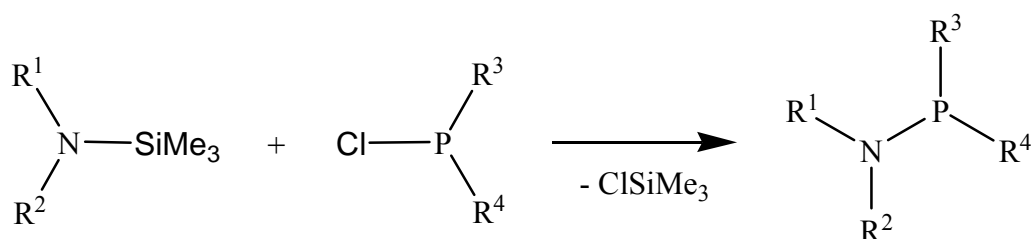
Meistens werden Aminophosphine durch Phosphorhalogenid-Aminolyse hergestellt. Unter den verwendeten Phosphorhalogeniden sind die Chlorphosphane die populärsten Ausgangsmaterialien.

Von allen Syntheserouten über Phosphorhalogenid-Aminolyse ist die baseninduzierte HCl-Eliminierung (siehe Schema 1.1) die bevorzugte Methode überhaupt ^[14-17]. Das entstandene HCl bildet mit einer organischen Base (entweder Überschuss des Amins oder eine zugesetzte Base wie Triethylamin oder DBU) ein Salz, das sich leicht abfiltrieren lässt.



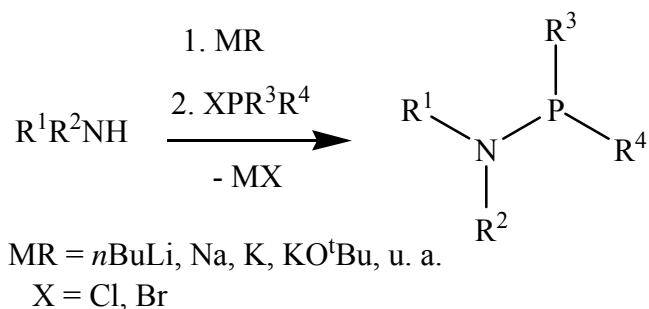
Schema 1.1. Darstellungswege von Aminophosphanen unter Hal- Eliminierung.

Eine Alternative ist aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Si-N-Bindung die Darstellung von Aminophosphanen unter Trimethylchlorsilanabspaltung nach der Umsetzung von Silylaminen mit Halogenphosphanen ^[18-20]. Das Trimethylchlorsilan lässt sich leicht durch Destillation abtrennen.



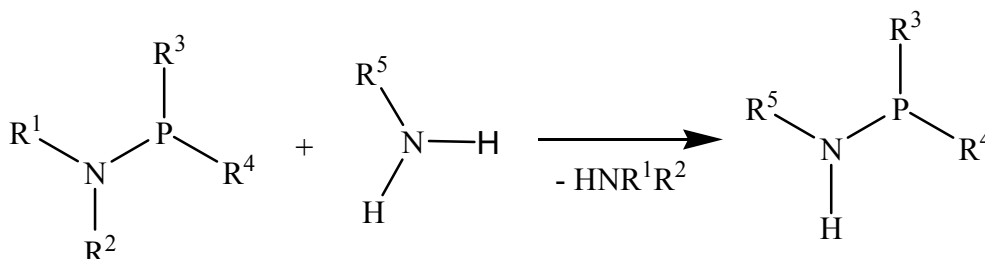
Schema 1.2. Synthese von Aminophosphanen unter Trimethylchlorsilanabspaltung.

Bei der Aminolyse ist der Ersatz der organischen Base gegen anorganische Metallierungsmittel wie Lithiumalkyle, Natrium, Kalium, Kalium-tert-butoxid etc. auch möglich. Das entstandene Amid wird anschließend mit dem Halogenphosphan umgesetzt, wobei das Metallhalogenid abgespalten wird ^[21-25].



Schema 1.3. Darstellungswege von Aminophosphanen unter MX-Eliminierung.

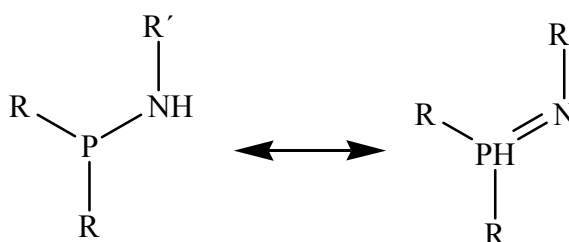
Die Umaminierung bietet die Möglichkeit, Aminophosphine herzustellen, ohne dass eine Halogenphosphan-Aminolyse stattfindet. Die Triebkraft bei den Umaminierungen ist die Bildung eines flüchtigeren Amins, das aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. Die bei solchen Reaktionen erforderlichen höheren Temperaturen stellen einen Nachteil dar ^[26].



Schema 1.4. Synthese von Aminophosphanen unter Umaminierung.

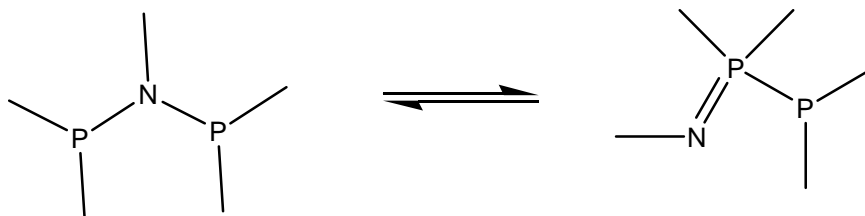
Von besonderem Interesse in Koordinationschemie und Katalyse sind aufgrund ihrer Verwendbarkeit als Chelatliganden die Diphosphinoamine ^[27-28]. Die Synthese der Diphosphinoamine erfolgt durch die gleichen oben genannten Darstellungsmethode für Aminophosphane. In der Regel werden Chlorphosphane mit sekundären Aminophosphanen unter Aminolyse umgesetzt.

Schmidpeter und Rossknecht berichteten 1969 über die so genannte Prototropie der N(H)P-Einheit ^[29], die eine entscheidende Rolle bei der Reaktivität von sekundären Aminophosphanen spielt. Mit Prototropie wird die Tatsache gemeint, dass sekundäre Aminophosphine als zwei verschiedenen Isomere, $\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{H})\text{R}'$ und $\text{R}_2\text{P}(\text{H})=\text{NR}'$ coexistieren können. Demzufolge liefert die Reaktion eines $\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{H})\text{R}'$ -Aminophosphins mit Chlorphosphinen P-N-P-Produkte, wohingegen bei der Reaktion von $\text{R}_2\text{P}(\text{H})=\text{NR}'$ P=P-N-Produkte entstehen ^[30].



Schema 1.5. Prototropie bei sekundären Aminophosphanen ^[29].

Im Jahr 1977 berichteten Lutsenko et al. über die Umlagerung zwischen N=P-P und P-N-P Systemen ^[31]. Die Arbeit von Lutsenko war die erste einer Reihe von Publikationen, die über das Gleichgewicht zwischen Diphosphanyliminen und Iminodiphosphanen berichteten ^[32-33].



Schema 1.6. Gleichgewicht zwischen Diphosphanyliminen und Iminodiphosphanen.

Auch in den Siebzigerjahren fanden zwei wichtige Ereignisse der Phosphorchemie statt. Das erste war die Synthese des ersten Iminophosphans ^[34] von Niecke et al. 1973, das zweite, drei Jahre später die Darstellung des ersten acyclischen Phosphaalkens von Becker et al. ^[35].

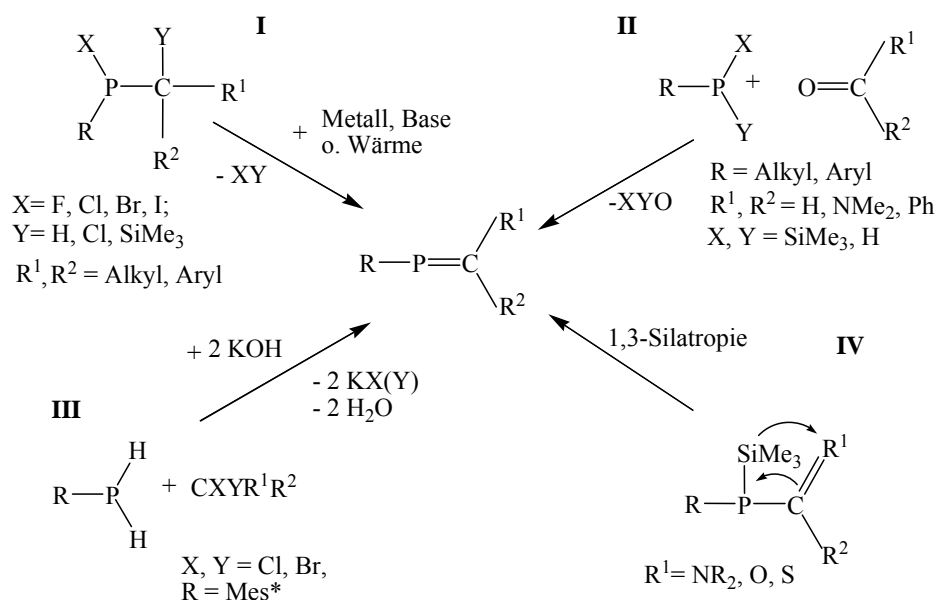
Die Möglichkeit, stabile (p-p)- π -Mehrfachbindungen auszubilden, an denen Elemente der dritten und höherer Perioden beteiligt waren, wurde lange Zeit nach den theoretischen Arbeiten von Pitzer und Mulliken ausgeschlossen ^[36-37]. Beim Durchleiten von Phosphorwasserstoff durch einen Lichtbogen wurde 1961 von Gier das bei niedrigen Temperaturen stabile Phosphaacetylen nachgewiesen ^[38]. Auf diese Weise wurde der erste Hinweis auf die Existenz einer P/C-(p-p)- π -Mehrfachbindung erbracht.

Die ersten präparativen Ergebnisse wurden von Märkl (Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols) ^[39] und Dimroth/Hoffmann (strukturelle Charakterisierung eines mesomeriestabilisierten Phosphamethincyanin-Kations) ^[40-41] erbracht. Im Gegensatz zum bereits benannten acyclischen Phosphaalken von Becker ^[35] implizierten beide Verbindungen die Delokalisierung der P=C-Doppelbindung.

Die Stabilisierung von Phosphaalkenen gelingt entweder durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten oder durch Einbau der P=C-Doppelbindung in ein mesomeres π -System ^[42-43]. Durch Komplexierung mit

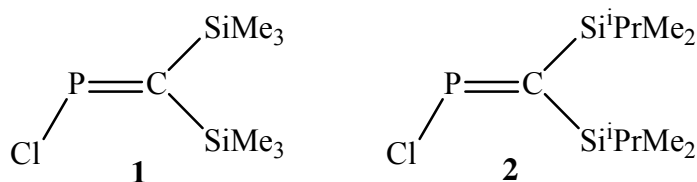
Übergangsmetallfragmenten wurden auch acyclische Phosphaalkene mit minimalem sterischen Bedarf stabilisiert^[44].

Die 1,2-Eliminierung ist die am häufigsten verwendete Synthesemethode für Alkylidenphosphane. Die 1,2-Eliminierung kann metall-, thermisch- oder baseninduziert auftreten (**I**)^[45-47]. Bei der sogenannten Kondensation (**II**) handelt es sich ebenfalls um eine 1,2-Eliminierung, bei der die am 1,2-Eliminierungsschritt beteiligte P-C-Bindung in einer vorgelagerten Reaktion zunächst geknüpft werden muss^[48-50]. Andere Synthesemöglichkeiten sind die direkte Reaktion von intermediär vorliegenden Carbenen mit Phosphanen (Carbenaddition **III**)^[51] und die von Becker^[35] beobachtete 1,3-Trimethyl-silylverschiebung oder 1,3-Silatropie (**IV**).



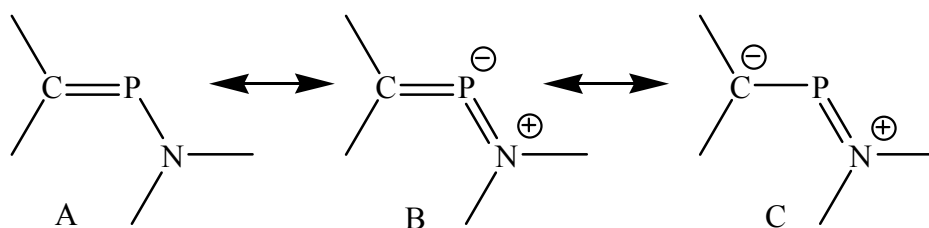
Schema 1.7. Synthesewege zu Phosphaalkenen.

Besonderes Interesse wurde im Arbeitskreis DU MONT neuerdings den bis(silylierten) Phosphaalkenen **1** und **2** gewidmet. Beide Verbindungen werden in einer dreistufigen Synthese gewonnen. Zuerst wird das entsprechende Bis(trialkylsilyl)chlormethan aus Dichlormethan hergestellt. Das Bis(trialkylsilyl)chlormethan wird durch Grignardreaktion mit Phosphortrichlorid zur Reaktion gebracht, wobei das P-Dichloro-bis(trialkylsilyl)methylenphosphan entsteht, das durch anschließende baseninduzierte HCl-Eliminierung nach Appel zum entsprechenden Chlorphosphaalken weiterreagiert^[52-54].



Schema 1.8. Bis(silylierte) *P*-Chlorphosphaalkenen **1**^[52-53] und **2**^[54].

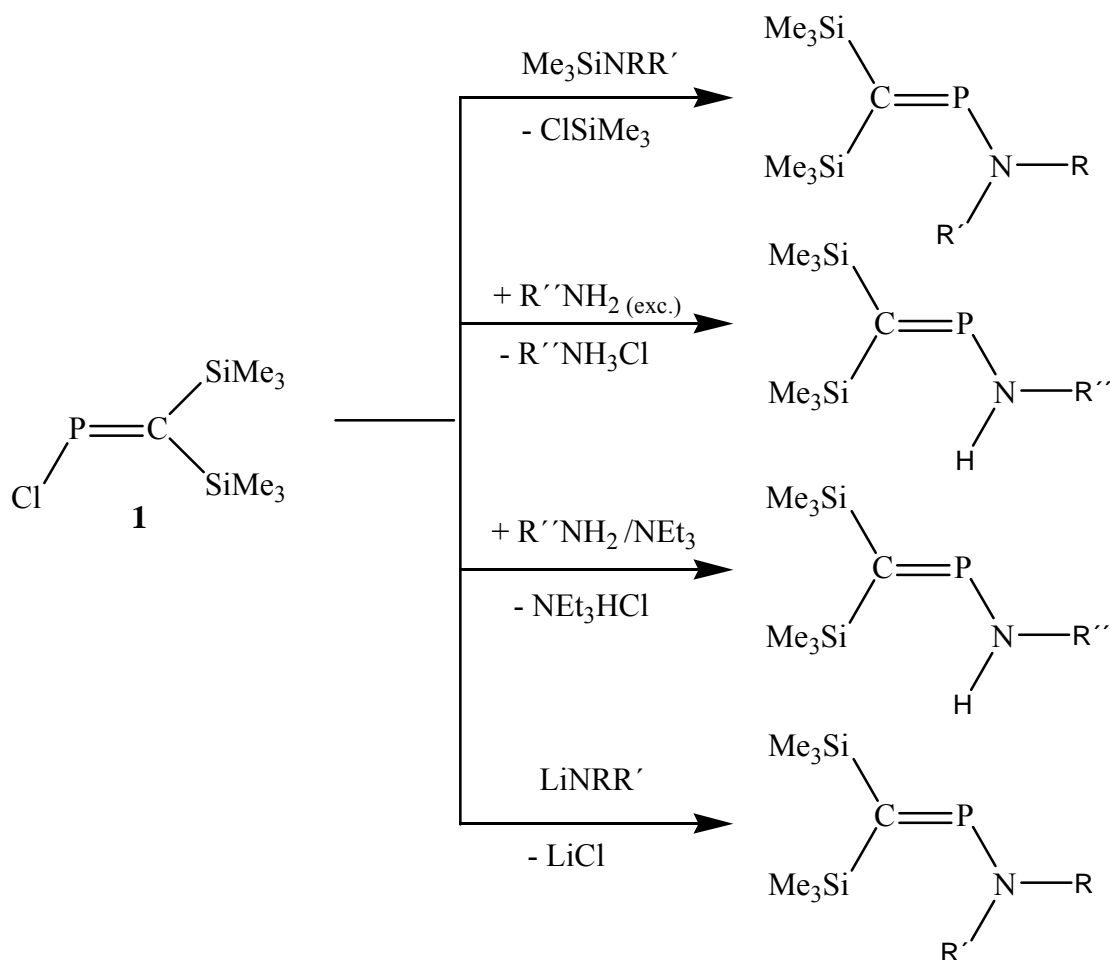
Die Funktionalisierung dieser Verbindungen unter Erhalt der P=C-Doppelbindung stellt ein enormes Synthesepotenzial dar ^[54-56]. Eine interessante Subklasse der Phosphaalkene, der relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde, sind die Amino(methylen)phosphine ^[57-63] oder *P*-Aminophosphaalkene. Bei den *P*-Aminophosphaalkenen kann das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms im π -System delokalisiert sein (siehe Schema 1.9), was sowohl die Reaktivität als auch die Stereochemie der P=C-Doppelbindung beeinflusst.



Schema 1.9. Delokalisierung der negativen Ladung in Aminophosphaalkenen.

Ein Beispiel für die ungewöhnliche Stereochemie von Amino(methylen)phosphinen findet man bei dem η^1 -Komplex des tetrasilylierten Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans mit Dieisennonacarbonyl, bei dem aufgrund des sterischen Anspruchs der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe eine extreme Verdrehung der P=C-Doppelbindung festgestellt wurde^[64].

Das erste Amino(methylen)phosphin wurde 1981 von Niecke et al. synthetisiert^[65]. Drei Jahre später wurde von Appel et al. die erste Röntgenstrukturanalyse eines Aminophosphaalkens veröffentlicht^[58]. 1990 berichteten Markovski et al. über die erste Röntgenstrukturanalyse eines Aminophosphaalkens mit der Gruppierung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PN}$ ^[66] (Appels Aminophosphaalkene beinhalten zumeist die $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{C}=\text{PN}$ -Einheit).

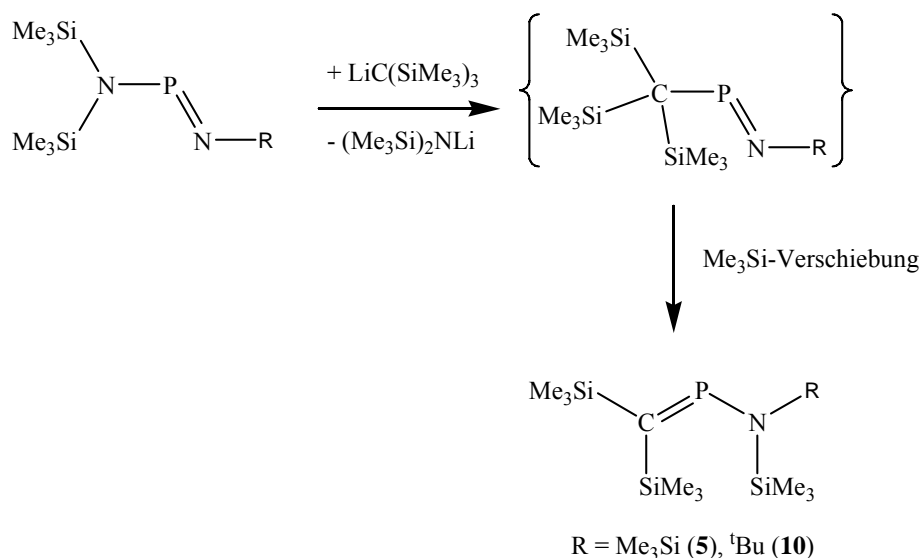


Schema 1.10. Literaturbekannte Synthesewege zu Aminophosphaalkenen ausgehend von Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1**.

In der Regel impliziert die Darstellung von Aminophosphaalkenen fast ausschließlich die Aminolyse einer P-Cl-Bindung. Ausgehend von Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** wurden bisher zahlreiche Aminophosphaalkene synthetisiert^[65] [67] [55] [56].

Die P-Cl-Aminolyse erfolgt durch Trimethylchlorsilanabspaltung^[67] [55], baseninduzierte HCl-Eliminierung^[67] [55] oder Lithiumchloridabspaltung^[55] [56]. Durch die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ mit Iminophosphinen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}=\text{NR}$, gelang Markovskii et al. im Jahr 1984 die erste Synthese eines Aminophosphaalkens ohne P-Cl-Aminolyse^[59].

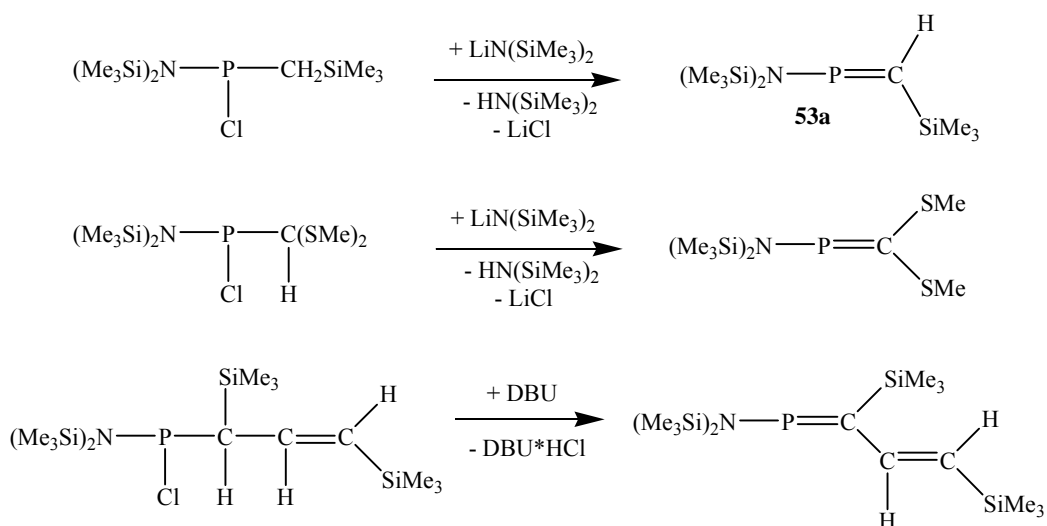
1. Einleitung



Schema 1.11. Synthese der Aminophosphaalkene **5** und **10** nach Markovski^[59].

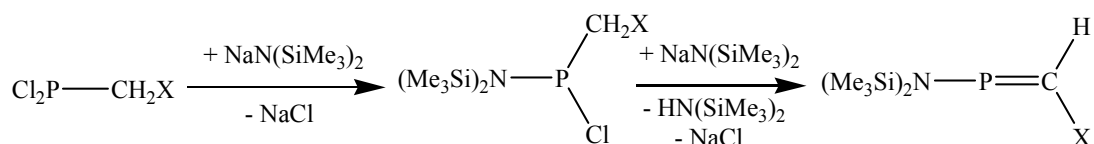
(Me₃Si)₃CLi greift am Phosphoratom nukleophil an, wobei das Lithiumbis(trimethylsilyl)amid abgespalten wird. Das entstandene Iminophosphin lagert unter einer 1,3-Trimethylsilylverschiebung zum Aminophosphaalken um.

Andere Synthesemethoden basieren auf der HCl-Eliminierung ausgehend von *P*-Amino-Phosphanen. Die HCl-Eliminierung erfolgt unter Verwendung von Lithiumbis(trimethylsilyl)amid oder DBU als Hilfbase (siehe Schema 1.12) ^[70-72].



Schema 1.12. Herstellung von Aminophosphaalkenen aus Aminophosphanen^[70-72].

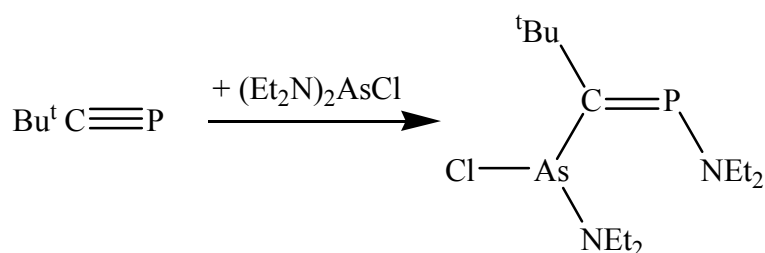
Die 2:1-Umsetzung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid mit Alkyldichlorphosphanen führt ebenfalls in zwei Schritten zu Aminophosphaalkenen^[73-74].



X = Ph, MeOOC, Me₃Si, Cl, Br

Schema 1.13. Herstellung von Aminophosphaalkenen aus Alkyldichlorphosphanen^[73-74].

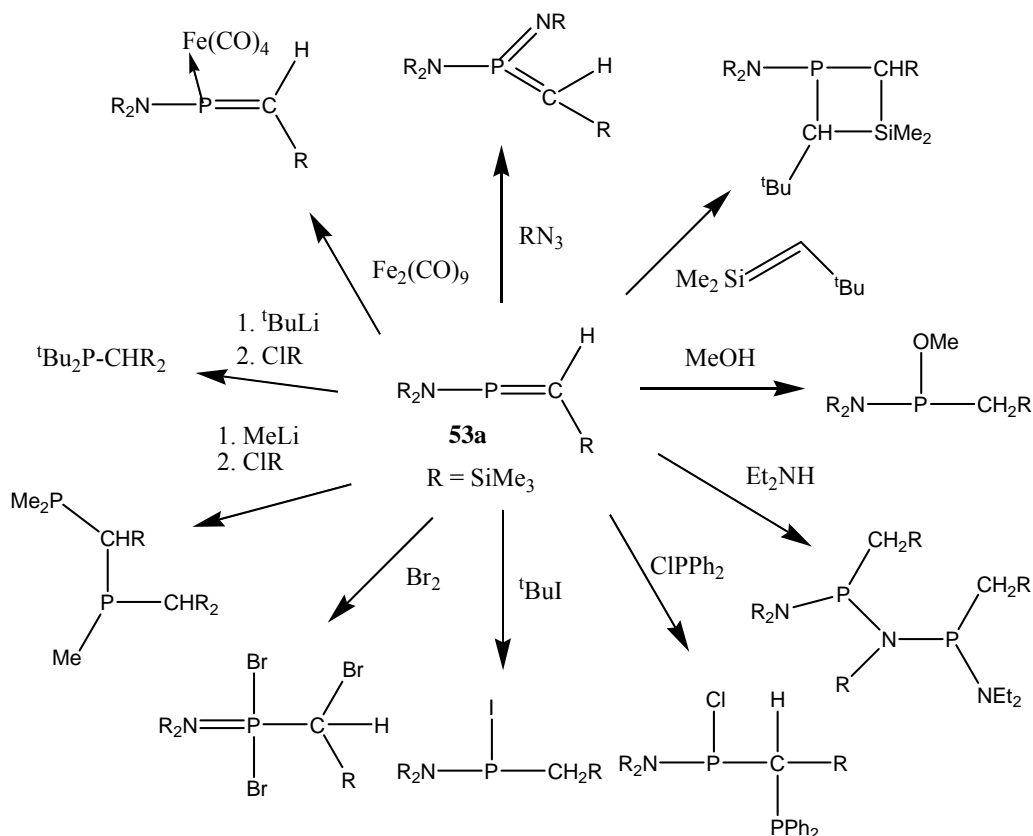
Ruf berichtete 2000 in seiner Dissertation über die Addition eines Bis(diethylamino)-chlorarsans an die P-C-Dreifachbindung eines Phosphaalkins unter Bildung eines nicht stabilen Aminophosphaalkens, das weiterreagiert^[75].



Schema 1.14. Entstehung eines Aminophosphaalkens aus einem Phosphaalkin^[75].

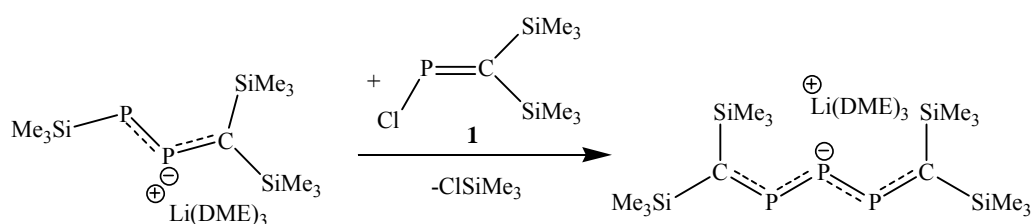
Aminophosphaalkene weisen eine äußerst vielfältige Reaktivität auf. In der Literatur wurden zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten für Aminophosphaalkene beschrieben: Metallkomplexbildung über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms, Oxidation zum $\lambda^3\sigma^5$ -Phosphoran, Additionen an die P=C-Doppelbindung und verschiedene Reaktionen unter Spaltung der P-N-Bindung (siehe Schema 1.15)^[76-77].

1. Einleitung



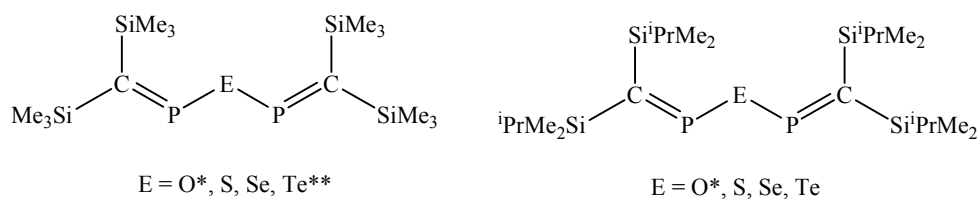
Schema 1.15. Reaktivität des Aminophosphaalkens **53a**.

In den letzten Jahren wurden die Heteropentadiene immer wichtiger in der Phosphorchemie. Nieckes 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion (siehe Schema 1.16) gilt als einziges bekanntes Heteropentadien, bei dem eine Kommunikation unter den zwei $P=C$ -Einheiten festgestellt wurde^[78].



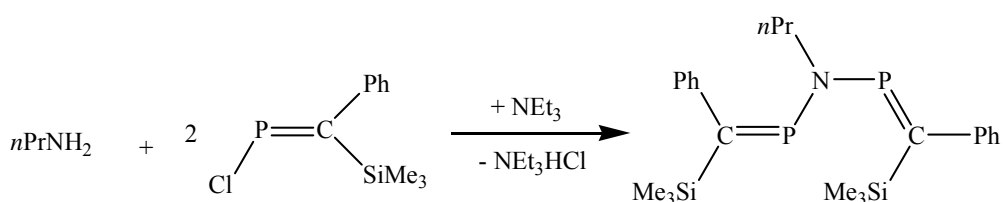
Schema 1.16. 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion^[78].

Im Arbeitskreis DU MONT wurden die entsprechenden chalcogenverbrückten Biphosphaalkene synthetisiert^{[54][79-81]}. Bei der Synthese der tellurverbrückten Verbindungen spielen die Substituenten am Methylenkohlenstoff eine entscheidende Rolle. Während die Verbindung mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen am Methylenkohlenstoff beständig ist, zersetzt sich das tellurverbrückte Bis(phosphaalken) mit weniger sperrigen Substituenten^[54].



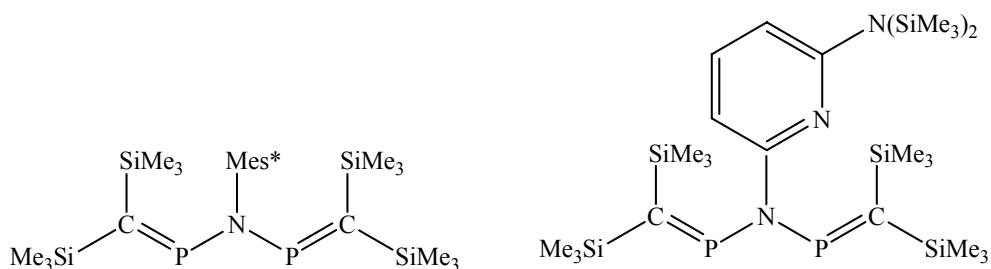
Schema 1.17. Chalkogenverbrückte Bis(phosphaalkene) ^{[54][79-81]}. * Nicht rein isoliert. ** Nur die Zersetzungsprodukte wurden beobachtet.

Appel et al. gelang 1985 die Darstellung des ersten stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkens) durch die 2:1 Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen mit *n*-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase unter Chlorwasserstoffeliminierung. Das *N*-Propyliminobis{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan} wurde spektroskopisch charakterisiert, konnte aber nicht isoliert werden^[58].



Schema 1.18. Appels Darstellung von *N*-Propyliminobis{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan}.^[58]

Durch Einfügen eines Arylrestes am Stickstoffatom gelangen Zota^[82] im Jahr 1999 und Volkholz^[83] 2005 die selektive Synthese eines 3-Aza-2,4-diphospha-1,4-pentadiens. Zota beschrieb in seiner Dissertation, wie aufgrund des sterischen Anspruchs des Supermesitylrestes am Stickstoffatom bereits bei Raumtemperatur eine Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome im ³¹P-NMR-Spektrum auftritt.

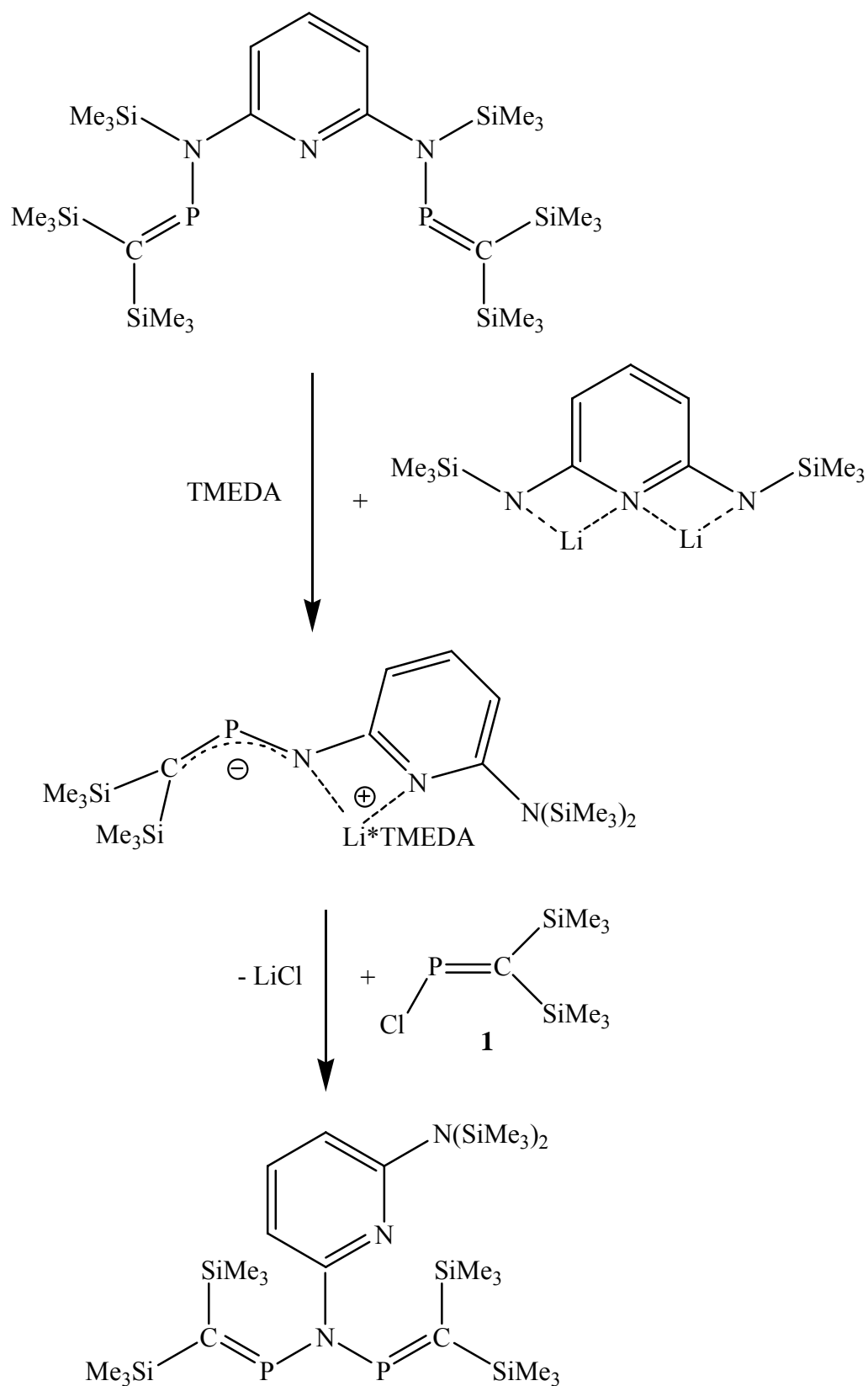


Schema 1.19. Aryliminobis(phosphaalkene).^[82-83]

Bei Volkholz hingegen war die Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum erst bei einer Tieftemperaturmessung ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu beobachten. Demgegenüber wird bei Raumtemperatur lediglich eine Resonanz detektiert.

Die Verbindung von Volkholz repräsentiert das erste 3-Aza-2,4-diphospha-1,4-pentadien, das zweifelsfrei durch NMR-Daten und Röntgenkristallografie charakterisiert werden konnte.

Ebenfalls bemerkenswert ist der elegante Syntheseweg (siehe Schema 1.20) der zum 3-Aza-2,4-diphospha-1,4-pentadien führte. Die Umsetzung des 2, 6-Bis-[1, 3, 3-tri-(trimethylsilyl)-1-amino-2-phosphaethenyl]-pyridins mit Dilithioaminopyridin* TMEDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte das 2-[1-Aza-2-phosphaallyl-bis(trimethylsilyl)-1-aminopyridinato-Lithium * TMEDA]-6-(bis-trimethylsilyl)-amino-pyridin. Hierbei wird das Lithiumatom zwischen dem Stickstoffatom des Allylsystems und dem des Pyridins komplexiert, wobei das 1-Aza-2-phosphaallylanion seinen $\text{P}=\text{C}$ -Charakter erhöht (^{31}P -NMR-Verschiebung $\delta = 372.1\text{ ppm}$). Dementsprechend wird das 1-Aza-2-phosphaallylsystem *N*-nukleophiler. Anschließend wird das Chlorphosphaalken **1** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft wobei unter Lithiumchloridabspaltung das 2-[Amino-bis-(di-trimethylsilyl)-phosphaethenyl]-6-(bis-trimethylsilyl)-amino-pyridin entsteht.



Schema 1.20. Darstellung des 2-[Amino-bis-(di-trimethylsilyl)-phosphaethenyl]-6-(bis-trimethylsilyl)-amino-pyridins bei Volkholz.^[83]

2. Aufgabenstellung

„Konventionelle“ PNP-Liganden ($R_2P-NR'-PR_2$) finden bedeutende Anwendungen in der Katalyse, „ungesättigte“ PNP-Liganden ($R_2C=P-NR'-P=CR_2$) waren zu Beginn dieser Arbeit noch nicht einmal bekannt.

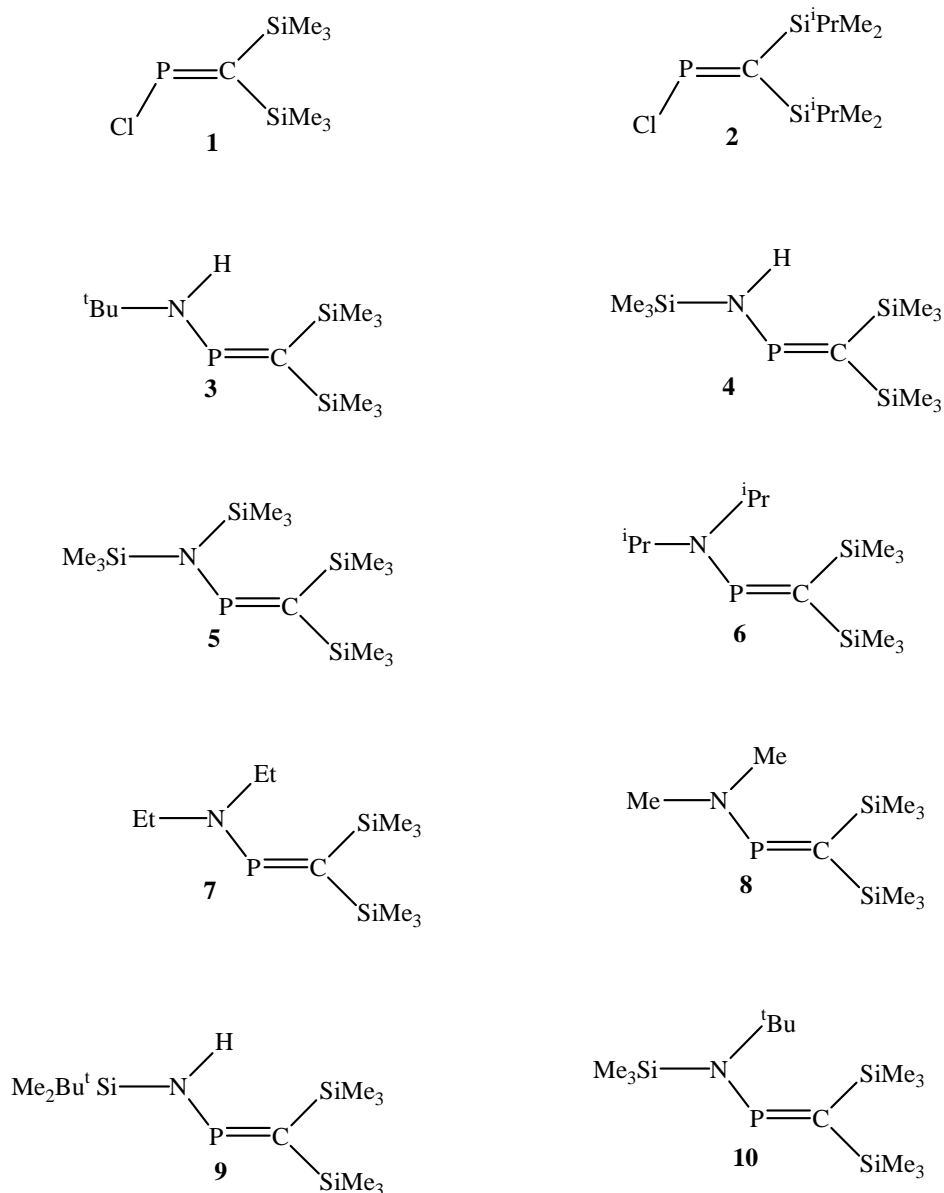
Daher erschien es sinnvoll, Wege zu ersten stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) zu suchen, und ggf. grundlegende Charakteristika der neuen Substanzklasse zu studieren.

Im Verlauf der Arbeit rückten dann 1-Aza-2-phosphaallylanionen in das Zentrum der vorliegenden Untersuchungen.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.0 Anmerkungen zur Nummerierung der Verbindungen

I 10 Literaturbekannte Phosphaalkene:



Schema 3.0.1 Übersicht der verwendeten literaturbekannten Phosphaalkene.

II Bedeutung von „R“ in Formeln mit Buchstaben a bis j:

a: R = SiMe ₃	d: R = Si ^t BuMe ₂	g: R = GeMe ₃	j: R = s-Bu
b: R = ^t Bu	e: R = Me	h: R = n-Pr	
c: R = H	f: R = SnMe ₃	i: R = n-Bu	

III Komplette Liste im Anhang.

3.1 Reaktionen unter Trimethylchlorsilanabspaltung

In den folgenden Abschnitten werden 1:1- und 1:2-Umsetzungen von **1** mit Trimethylsilylaminen sowie mit Trimethylsilylaminophosphaalkenen vorgestellt.

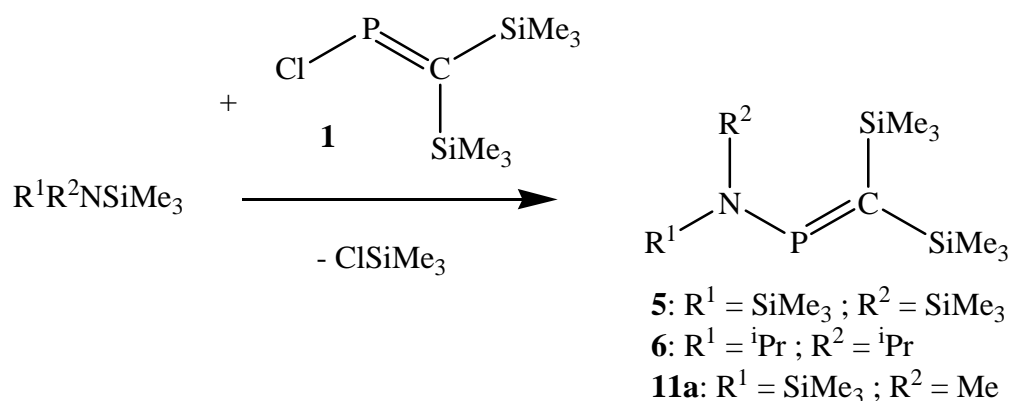
3.1.1 1:1-Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylaminen

Niecke et al. gelang in 1987 die Darstellung von Verbindung **4** [(Me₃Si)₂C=PN(H)SiMe₃] durch die Umsetzung von **1** mit Hexamethyldisilazan in Gegenwart von Triethylamin unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan^[55]. Im Arbeitskreis DU MONT wurde von D. BUGNARIU die analoge Umsetzung der sperrigeren Verbindung **2** mit Hexamethyldisilazan in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt, die nach 24 Stunden Refluxieren zur analogen Verbindung führte^[54].

Die 1:1-Umsetzung von **1** mit Tris(trimethylsilyl)amin führte selektiv zur Verbindung **5** [(Me₃Si)₂C=PN(SiMe₃)₂]. Die Trimethylchlorsilanabspaltung gelang nach vierstündigem Rühren unter milden Bedingungen (die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt).

Auf ähnliche Weise wie bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit Tris(trimethylsilyl)amin führte die Reaktion von **1** mit N-Trimethylsilyldiisopropylamin bei Raumtemperatur selektiv zu dem gewünschtem Produkt **6** [(Me₃Si)₂C=PN(ⁱPr)₂]. Nach vierstündigem Rühren wurde die Verbindung **6** durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Obwohl Tris(trimethylsilyl)amin wesentlich acider als das Trimethylsilyldiisopropylamin ist, gelang die Trimethylchlorsilanabspaltung auch unter milden Bedingungen.

Auch die Umsetzung von Verbindung **1** mit N,N- Bis(trimethylsilyl)methylamin in Gegenwart von Triethylamin erwies sich als geeigneter Syntheseweg zu Verbindung **11a**. ^{31}P -NMR-Untersuchungen bewiesen, dass bei Raumtemperatur keine Umsetzung stattgefunden hatte. Die Vollständigkeit der Reaktion durch Trimethylchlorsilanabspaltung wurde erst nach 24 Stunden Refluxieren beobachtet.



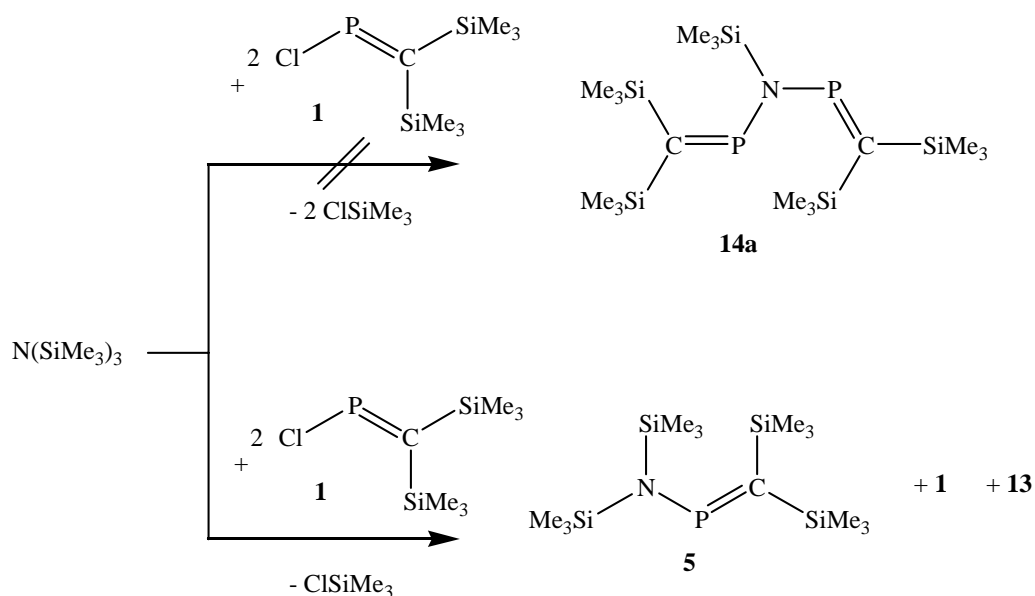
Schema 3.1.1 Übersicht der 1:1 Umsetzungen von **1** mit Trimethylsilylaminen

Zusammenfassend kann man sagen, dass die 1:1- Umsetzungen von Verbindung **1** mit Trimethylsilylaminen durch Trimethylchlorsilanabspaltung zu den gewünschten Aminophosphaalkenen führen.

3.1.2 Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylaminen im Verhältnis 2:1

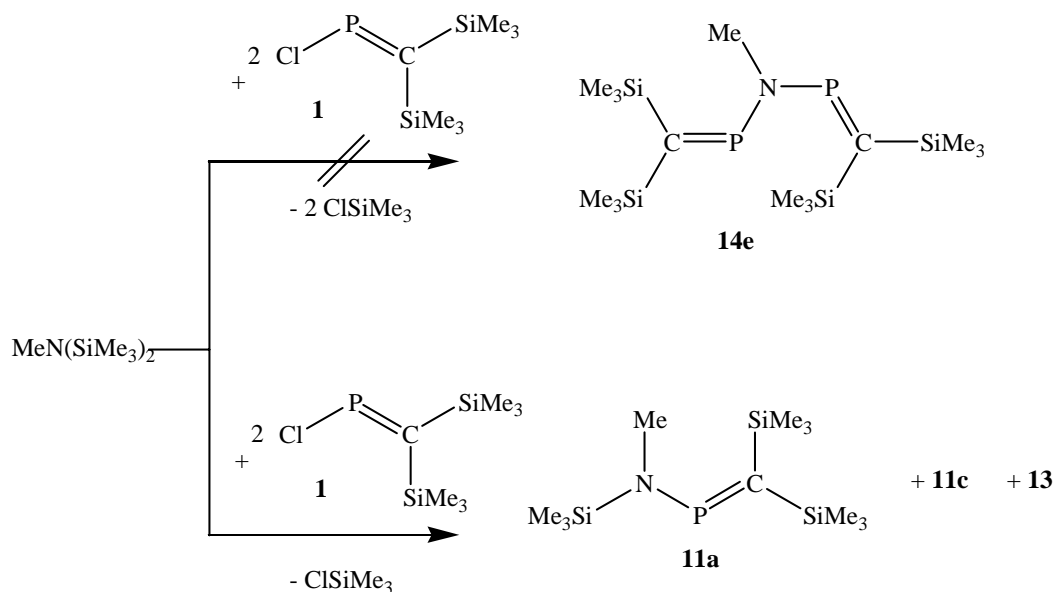
Nachdem die 1:1-Umsetzungen von **1** mit Trimethylsilylaminen sich als geeigneter Syntheseweg zu Aminophosphaalkenen erwiesen, wurden die direkten 2:1 Umsetzungen als möglicher Syntheseweg zu bifunktionellen Aminophosphaalkenen untersucht.

Beim ersten Versuch wurden zwei Äquivalente von **1** mit einem Äquivalent Tris(trimethylsilyl)amin umgesetzt. Die 2:1- Umsetzung zeigte allerdings, dass nur eine Trimethylsilylgruppe abgespalten worden war. Durch ^{31}P -NMR-Kontrolle wurden die Anwesenheit der Verbindungen **1** und **5** sowie Spuren von Bis{[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan}oxid **13** nachgewiesen. Selbst das Erhitzen der Reaktionslösung verursachte keine Veränderung im Reaktionsverlauf.



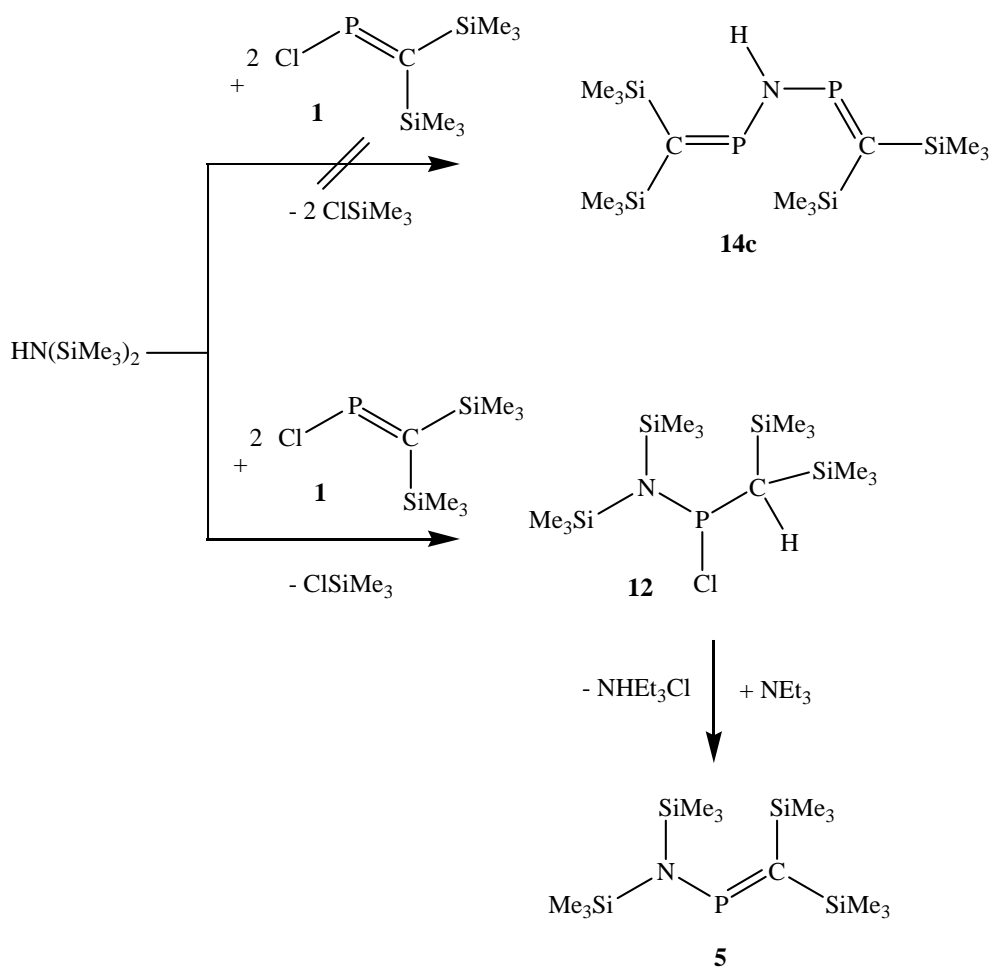
Schema 3.1.2 2:1- Umsetzungen von **1** mit Tris(trimethylsilyl)amin.

Die 2:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit N,N-Bis(trimethylsilyl)methylamin in Gegenwart von Triethylamin führte nicht, wie erhofft, zu Verbindung **14e**. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass in der Reaktionslösung drei phosphorhaltige Verbindungen vorhanden waren. Neben dem aus der Abspaltung von einem Äquivalent Trimethylchlorsilan entstandenen Produkt **11a** waren Signale von noch zwei Verbindungen zu beobachten, deren Intensitäten für eine äußerst hohe Konzentration sprachen. Sowohl die Resonanzlage ($\delta = 317.9$ ppm und $\delta = 352.5$ ppm) als auch das Verhältnis der Intensität von beiden Signalen (2:1) gaben Hinweise auf eine Reaktion unter Erhaltung der P=C-Bindung mit Wasser. So würde die ^{31}P -NMR-Resonanz bei $\delta = 317.9$ ppm ($I = 12$) der Verbindung **11c** Methylamino-[bis(trimethylsilyl)-methylen]phosphan entsprechen, während die ^{31}P -NMR-Resonanz bei $\delta = 352.2$ ppm ($I = 6$) Verbindung **13** entspricht. Auf eine Destillativtrennung des Gemisches wurde verzichtet.



Schema 3.1.3 2:1- Umsetzungen von **1** mit N,N- Bis(Trimethylsilyl)methylamin.

Im nächsten Versuch wurde die Verbindung **1** mit Hexamethyldisilazan im 2:1 Verhältnis umgesetzt. Bei der Reaktion wurde keine Trimethylchlorsilanabspaltung beobachtet, sondern die Addition von Hexamethyldisilazan an die P=C-Doppelbindung, die zur Bildung von Verbindung **12** führte (siehe Schema 3.1.4). Durch ^{31}P -NMR-Kontrolle konnte man neben **12** auch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **1** sowie Spuren von **13** nachweisen. Die ^{31}P -NMR-Resonanzlage von **12** stimmte mit den Literaturangaben überein^[84-86]. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Triethylamin versetzt, wobei Triethylammoniumchlorid ausfiel. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten, dass die Verbindung **5** durch HCl-Eliminierung aus **12** entstanden war.



Schema 3.1.4 2:1- Umsetzungen von **1** mit Hexamethyldisilazan.

3.1.3 Umsetzung von **1** mit Trimethylsilyl-aminophosphaalkenen

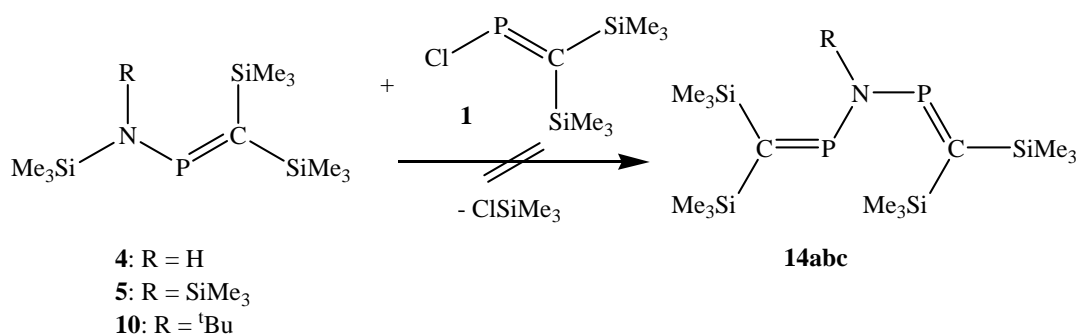
Nachdem die 2:1 Umsetzungen von Verbindung **1** mit Trimethylsilylaminen sich als nicht besonderes gute Synthesewege zu Imino(bisphosphaalkenen) erwiesen hatten, wurde die Verwendbarkeit von Trimethylsilylaminophosphaalkenen anstatt Trimethylsilylaminen untersucht. Auf diese Weise benötigt die Synthese von Imino(bisphosphaalkenen) die Abspaltung einer einzigen Trimethylsilylgruppe (wie bei den 1:1- Umsetzungen im Kapitel 3.1.1) und nicht zwei (wie im Kapitel 3.1.2).

Die Umsetzung von Verbindung **1** mit Verbindung **10** in Toluol führte nicht, wie gewünscht, zur Zielverbindung **14b**. Nach 24 Stunden Rühren wurde die Reaktionsmischung ^{31}P -NMR- spektroskopisch untersucht, wobei kein Hinweis auf Trimethylchlorsilanabspaltung gefunden wurde. Neben den nicht umgesetzten

Ausgangsverbindungen **1** und **10** wurde auch eine dritte Resonanz bei 354.3 ppm mit geringer Intensität beobachtet, die Verbindung **13** entspricht.

Um den sterischen Anspruch der Zielverbindung **14b** zu reduzieren, wurde die Umsetzung von **1** mit **4** durchgeführt. Auf ähnliche Weise wie bei der Umsetzung von **1** mit **10** wurde bei der Umsetzung von **1** mit **4** keine Trimethylchlorsilanabspaltung festgestellt. Auch hier wurde die Entstehung von Verbindung **13** mit geringer Intensität durch ^{31}P -NMR-Kontrolle beobachtet.

Als nächstes wurde der Einfluss der Acidität des Aminophosphaalkens untersucht, indem **1** mit **5** umgesetzt wurde. Die Umsetzung von **1** mit **5** in Toluol führte ebenfalls nicht, wie erhofft, zur Bildung der Zielverbindung **14a**. Der Reaktionsverlauf ähnelte sehr dem der Umsetzungen von **1** mit **4** (bzw. mit **10**), und auch hier wurde nach 24h Refluxieren die Verbindung **13** nachgewiesen.



Schema 3.1.5 Übersicht der Umsetzungen von **1** mit Trimethylsilylaminophosphaalkenen

Verschiedene Versuche, den Reaktionsverlauf durch Zusatz von fluorhaltigen Reagenzien zu beeinflussen, blieben erfolglos. Eine Reihe von Umsetzungen von **1** und **5** mit einem fluorhaltigen Reagenz wurde durchgeführt:

Zusatz von Silberfluorid

Zusatz von Tetrabutylammoniumfluorid

Zusatz von Natriumfluorid

Zusatz von Bortrifluorid-etherat

Die Umsetzungen hatten den Zweck, die Abspaltung von Trimethylfluorsilan aufgrund dessen hoher Flüchtigkeit und der Stärke der Si-F-Bindung zu begünstigen. Es wurde jedoch keine Reaktion beobachtet (siehe Kapitel 4.3.5.).

Niecke et al. benutzten 1987 Triethylamin als Hilfsbase bei der Darstellung von Verbindung **4**^[55]. Die Zugabe von Triethylamin erwies sich jedoch in unserem Fall als nicht hilfreich für den Reaktionsverlauf.

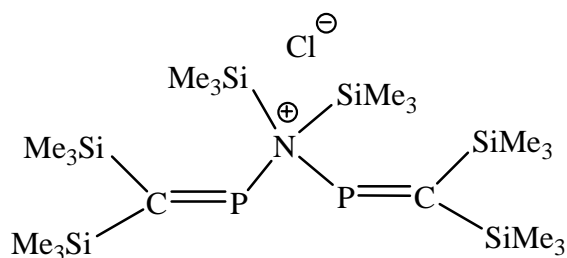
Interessante Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit Verbindung **5** in Acetonitril als Lösungsmittel erhalten. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und durch ³¹P-NMR spektroskopisch untersucht. Überraschenderweise war die Anwesenheit der Ausgangsverbindungen **1** und **5** nicht mehr nachzuweisen. Im ³¹P-NMR- Spektrum wurde nur eine Resonanz bei 340.7 ppm beobachtet. Die Zuordnung des Signals als Ausgangsverbindung **1** wurde ausgeschlossen, da eine Lösung von **1** in Acetonitril eine Resonanz bei 345 ppm im ³¹P-NMR zeigte.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand IR-spektroskopisch untersucht, wodurch keine Anwesenheit der C=P-Cl Gruppe nachgewiesen werden konnte. Die abgezogenen leichtflüchtigen Bestandteile wurden durch ¹³C-NMR auch spektroskopisch untersucht, wobei kein Trimethylchlorsilan beobachtet wurde.

Nach anschließender Zugabe von 30 ml Pentan wurde die Reaktionsmischung erneut spektroskopisch untersucht. Die Ausgangsverbindungen **1** und **5** wurden nachgewiesen. Im ³¹P-NMR wurden neben den zwei Ausgangsverbindungen noch zwei Resonanzen bei 322 ppm und 354 ppm mit geringer Intensität beobachtet, die eine wurde Verbindung **4** und die andere **13** zugeordnet.

Das Pentan wurde abgezogen, und 30 ml Acetonitril wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde ³¹P-NMR- spektroskopisch untersucht, wodurch nur eine Resonanz bei 340.7 ppm zu beobachten war.

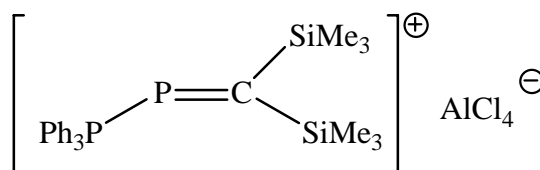
Anhand dieser Beobachtungen wurde für die Resonanz bei 340.7 folgende Struktur postuliert:



Schema 3.1.6 Postulierte Struktur für Verbindung **15**

Die postulierte Struktur von Verbindung **15** erklärt, warum weder Trimethylchlorsilan im ^{13}C -NMR- Spektrum noch eine $\text{C}=\text{P}-\text{Cl}$ Schwingung im IR- Spektrum (Verbindung **1** weist $\nu_{\text{P}-\text{Cl}} = 461 \text{ cm}^{-1}$ auf) nachgewiesen werden konnten. Verbindung **15** ist nur in Lösungsmitteln wie Acetonitril beständig und reagiert zu Verbindungen **1**, **4**, **5** und **13**, wenn sie in andere Lösungsmittel überführt wird.

Niecke et al. berichteten 1994 über ein ähnliches Methylendiylphosphenium-ion^[87].



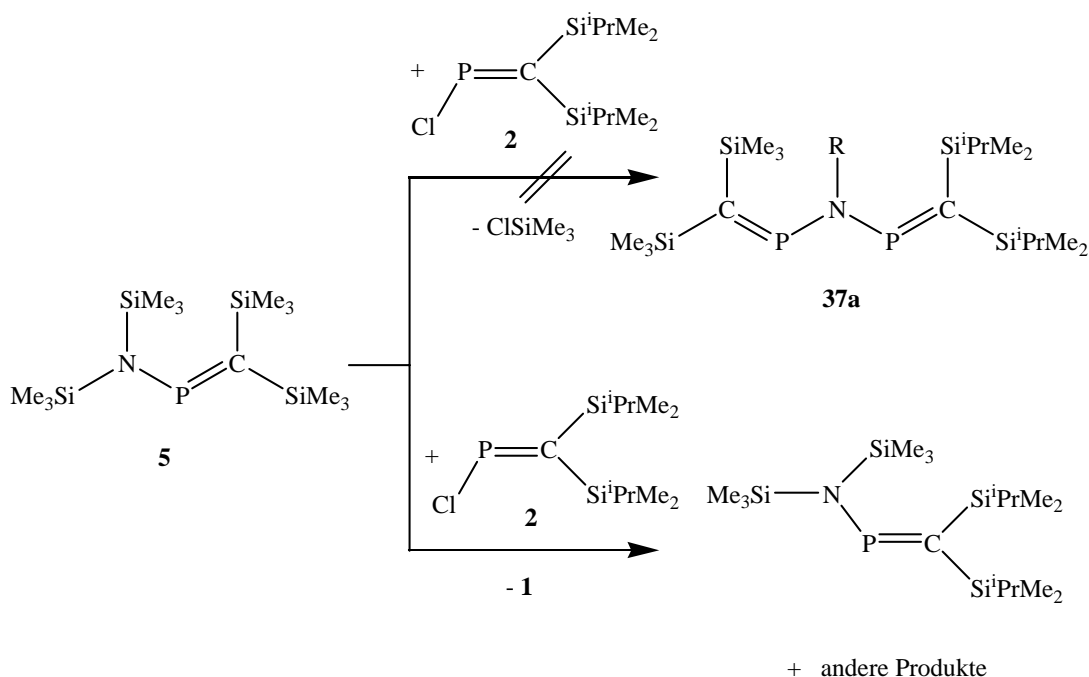
Schema 3.1.7 Nieckes Methylendiylphosphenium-ion^[87].

Um die Kristallisation der ionischen Verbindung zu begünstigen, wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen die Substitution des kleinen Gegenanions (Chlorid) gegen ein sperrigeres (Iodid, bzw. Triflat) erwartet wurde. Bei der Umsetzung von Verbindung **15** mit Natriumiodid konnte man nur die Oxidation von Verbindung **15** feststellen, während bei der Umsetzung von Verbindung **15** mit Trimethylsilyltriflat keine Kristallisation erreicht wurde.

In einem gekreuzten Experiment wurde Verbindung **2** mit Verbindung **5** im Toluol umgesetzt. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigte nicht, wie gewünscht, ein AB-System (zwei nicht äquivalente Phosphoratome, die miteinander koppeln). Nachzuweisen waren die Ausgangsverbindungen **5** und **2**, sowie Spuren von Verbindung **13** und eine neue Resonanz bei 394.5 ppm, die dem *P*-Bis(trimethylsilyl)amino-bis(*isopropyl*dimethyl-silyl)methylenphosphan entspricht^[54]. Die Entstehung dieser

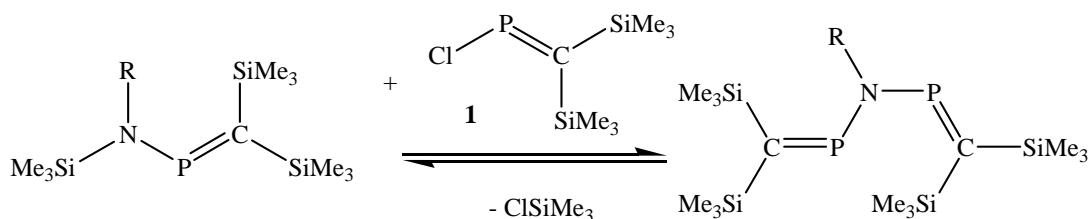
3. Diskussion der Ergebnisse

Verbindung deutete daraufhin dass eine Übertragung der Bis(trimethylsilyl)-aminogruppe stattgefunden hatte.



Schema 3.1.8 Umsetzung von **5** mit Phosphaalken **2**.

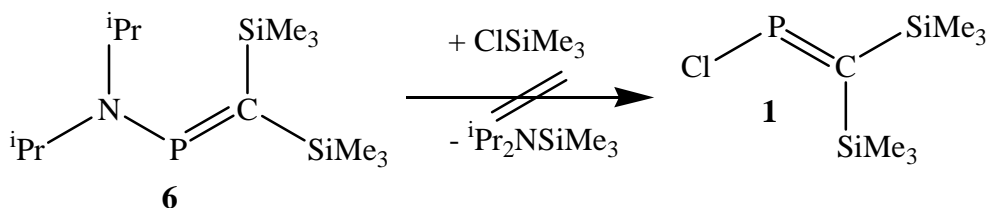
Diese Beobachtungen gaben Hinweise darauf, dass sich möglicherweise die vorherigen Umsetzungen in einem Gleichgewichtszustand befinden, welches zu der Seite der Ausgangsverbindungen verschoben ist. Um das Gleichgewicht zu der Seite der Produkte zu verschieben, wurde die Umsetzung von Verbindung **1** mit Verbindung **5** in Toluol bei 100 °C wiederholt, wobei durch Destillation versucht wurde, das möglicherweise entstandene Trimethylchlorsilan aus dem Gleichgewicht zu entfernen. ^{31}P -NMR- Untersuchungen zeigte keine Veränderung im Reaktionsverlauf im Vergleich zum vorherigen Versuch.



Schema 3.1.9 Gleichgewicht nach der Umsetzungen von **1** mit Trimethylsilylaminophosphaalkenen

Die Frage, ob die Spezies sich in einem Gleichgewichtszustand befanden, blieb noch ungeklärt. Um diese Frage beantworten zu können, wurde ein neuer Versuch

durchgeführt. Im Kapitel 3.1.1 wurde bereits berichtet, wie die Reaktion von **1** mit Trimethylsilyldiisopropylamin bei Raumtemperatur selektiv zu dem gewünschten Produkt **6** führte. Um festzustellen ob es sich um ein Gleichgewicht handelte, wurde die inverse Reaktion durchgeführt, bei der Verbindung **6** mit Trimethylchlorsilan umgesetzt wurden. Durch ^{31}P -NMR- Kontrolle konnte keine Umsetzung beobachtet werden.



Schema 3.1.5 Umsetzung von **6** mit Trimethylchlorsilan

Nach diesem Ergebnis kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Gleichgewicht weit auf der Seite von Trimethylchlorsilan und Verbindung **6** liegt.

3.1.4 Zusammenfassung zur Trimethylchlorsilanabspaltung

Die 1:1- Umsetzungen von **1** mit Trimethylsilylaminen führten zu den gewünschten Aminophosphaalkenen. Die Trimethylchlorsilanabspaltung erfolgte bei den 1:1- Umsetzungen unter milden Bedingungen und nach relativ kurzen Reaktionszeiten. Darüberhinaus wurde auch festgestellt, dass die Substituenten am Stickstoffatom keine wichtige Rolle im Reaktionsverlauf spielen. Weder Acidität noch sterischer Anspruch der verwendeten Amine beeinflussten merklich die Reaktionen.

Die 2:1- Umsetzungen von Verbindung **1** mit Trimethylsilylaminen erwiesen sich als keine gute Synthesemethode für stickstoffverbrückte Bis(phosphaalkene). Die Reaktionen verliefen alle gleich, i. e., nur Produkte der 1:1- Abspaltung konnten nachgewiesen werden, bei keinem Versuch gelang die Abspaltung eines zweiten Äquivalents Trimethylchlorsilan.

Bei den Umsetzungen von Verbindung **1** mit verschiedenen N-Trimethylsilylaminophosphaalkenen wurden ebenfalls keine positive Ergebnisse erhalten. Ausnahmslos wurde keine Umsetzung beobachtet. Bemerkenswert war die Tatsache,

3. Diskussion der Ergebnisse

dass Spuren von Verbindung **13** immer nachgewiesen wurden. Die Entstehung der Verbindung **13** ist auf Anwesenheit von kleinen Mengen Wasser zurückzuführen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Trimethylchlorsilanabspaltung sich als kein geeigneter Syntheseweg zu Aminobis(phosphaalkenen) erweist.

3.2 Abspaltung von Trimethylchlorstannan

Nachdem die Trimethylchlorsilanabspaltung sich als kein guter Syntheseweg zu stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) erwiesen hatte, wurde die Verwendbarkeit der Trimethylstannylamine als Ausgangsverbindungen untersucht. In den vorherigen Abschnitten wurde darüber berichtet, dass die N-Si-Bindung eindeutig zu stark für den Zweck dieser Arbeit sei. Deswegen wurde getestet, ob die labilere N-Sn-Bindung sich durch P-Chlorphosphaalkene wie **1** leichter spalten lässt. In den folgenden Abschnitten werden Umsetzungen von Verbindung **1** mit Trimethylstannylaminen im Verhältnis 1:1 und 2:1 vorgestellt.

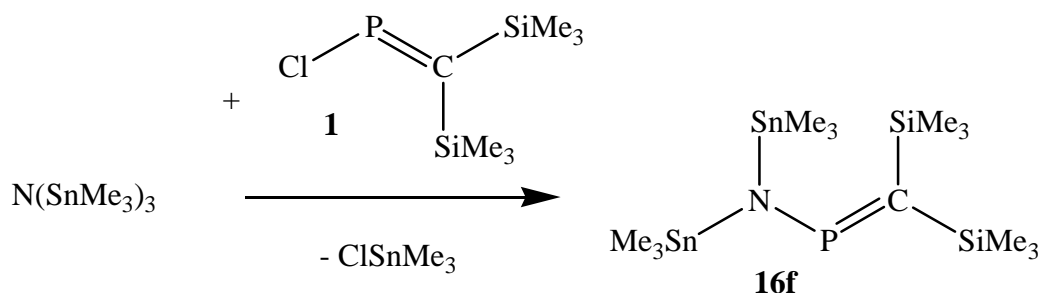
3.2.1 Umsetzung von **1** mit Trimethylstannylaminen im Verhältnis 1:1

N-Trimethylstannyl-aminophosphaalkene sind bisher weder nachgewiesen noch isoliert worden. Deswegen wurde als erstes die Darstellung von verschiedenen N-Trimethylstannylaminophosphaalkenen versucht. Diese N-Trimethylstannyl-aminophosphaalkene sollten aus der Umsetzung von Verbindung **1** mit dem entsprechenden Trimethylstannylamin unter Trimethylchlorstannanabspaltung entstehen. Die ursprüngliche Idee war, die isolierten neuen N-Trimethylstannylaminophosphaalkene als Ausgangsverbindungen für anschließende Umsetzungen mit Verbindung **1** zu verwenden. Auf diese Weise könnte man diese Ergebnisse mit denen von Kapitel 3.1.3. vergleichen.

Die Umsetzung von Verbindung **1** mit Tris(trimethylstannyl)amin führte, unter Abspaltung von Trimethylchlorstannan, zur Bildung der Zielverbindung **16f**, die jedoch mit anderen Nebenprodukten verunreinigt war. Nach vierundzwanzigstündigem Rühren in Pentan wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ^{31}P -NMR- Spektrum zu beobachten waren:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 336.1 (I = 0.7); 372.1 (I = 1.0); 393.6 (I = 2.2); 422.2 (I = 12)



Schema 3.2.1 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit Tris(trimethylstannyl)amin.

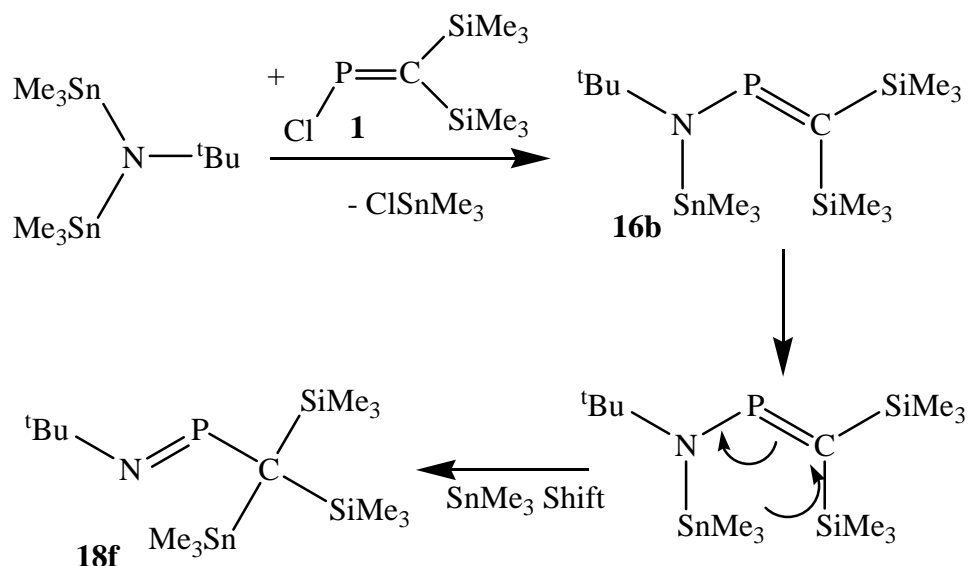
Das Hauptsignal bei $\delta = 422.2$ ppm wurde Verbindung **16f** zugeordnet. NMR-spektroskopisch wurde die Entstehung eines Produktgemisches festgestellt. Die Zielverbindung **16f** konnte NMR-spektroskopisch im Gemisch nachgewiesen aber nicht isoliert werden. Die NMR-Resonanz der P-Atome wurde, verglichen mit der Resonanz der analogen Bis(trimethylsilyl)aminophosphaalkens (Verbindung **5**), über 35 ppm zum tiefen Feld verschoben beobachtet (Verbindung **5**: $\delta = 385.4$ ppm).

Darüberhinaus wurde ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum von der Reaktionsmischung aufgenommen, wobei ein Dublett bei 57.8 ppm mit einer $^2J_{\text{Sn,P}} = 45$ Hz beobachtet wurde. Sowohl die Resonanzlage, als auch die Kopplung deuteten darauf hin, dass es sich höchstwahrscheinlich um Verbindung **16f** handelte. Die Tatsache dass im ^{119}Sn -NMR-Spektrum nur eine Resonanz zu beobachten war, gab Hinweise darauf, dass Verbindung **16f** die einzige zinnhaltige Verbindung im Gemisch war. Die Natur der weiteren Verbindungen im Gemisch blieb ungeklärt.

Auf ähnliche Weise wie bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit Tris(trimethylstannyl)amin führte die Umsetzung der sperrigeren Verbindung **2** mit Tris(trimethylstannyl)amin zum gewünschten Produkt **17**, allerdings zeigten die ^{31}P -NMR Untersuchungen, dass die Reaktion ebenfalls nicht selektiv verlief. Neben dem Hauptsignal bei $\delta = 427.1$ ppm wurde auch eine zweite Resonanz mit geringerer Intensität bei $\delta = 338.7$ ppm beobachtet, die nicht zugeordnet werden konnte. Die NMR-Resonanz der P-Atome von Zielverbindung **17** wurde, verglichen mit der Resonanz der analogen Verbindung **16f**, etwa 5 ppm zum tiefen Feld verschoben beobachtet. D. BUGNARIU berichtete 2007 über den Einfluss der sperrigeren Reste am Siliciumatom auf die ^{31}P -NMR Verschiebungen^[54]. Diese beobachtete

Tieffeldverschiebung von 5 ppm liegt im typischen Bereich der Werte, die von D. BUGNARIU beobachtet wurden.

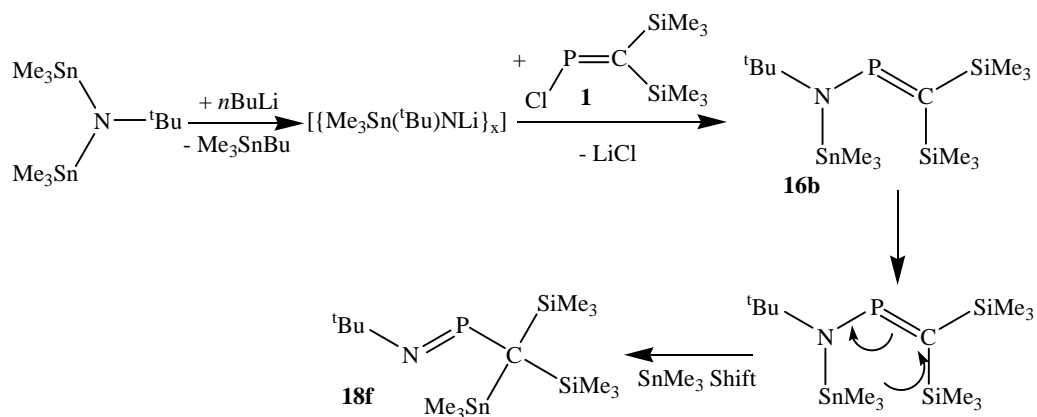
Die 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin führte nicht, wie gehofft, zur Zielverbindung **16b**. Durch ^{31}P -NMR-Kontrolle wurde die Bildung des Iminophosphans **18f** festgestellt. Darüber hinaus wurden die Verbindungen **3** und **13** im Verhältnis 2:1 nachgewiesen, was höchstwahrscheinlich auf Anwesenheit von Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Die Entstehung der Verbindung **18f** deutet darauf hin, dass **16b** eine 1,3-SnMe₃-Umlagerung durchläuft, die zur Verbindung **18f** führt. Die Resonanzlage der Verbindung **18f** stimmt mit den Ergebnissen von der Umsetzung von Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)-methylen]phosphan **29b** mit Trimethylchlorstannan überein (Siehe Kapitel 4.8.1.3).



Schema 3.2.2 Postulierter Bildungsweg für Verbindung **18f**.

Wrackmeyer et al. berichteten 2001 über die Lithierung von Stannylaminen mit *n*-Butyllithium unter Abspaltung von *n*-Butyltrimethylstannan^[89]. Um Nebenreaktionen zu verhindern, wurde die Lithierung von Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Verbindung **1** durchgeführt. Auf ähnliche Weise wie die direkte Umsetzung von Verbindung **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin führte die Umsetzung von Lithiumtert-butyl-(trimethylstannyl)amid mit Verbindung **1** zur Verbindung **18f**. Der Reaktionsverlauf ähnelte sehr dem der direkten Umsetzung. ^{31}P -NMR - Kontrollen zeigten, dass es sich hier ebenfalls um ein Produktgemisch handelte. Allerdings waren bei dieser Umsetzung wesentlich mehr Resonanzen im Phosphaalkenbereich zu beobachten.

Neben der Resonanz von Verbindung **18f** waren auch die von **3** und **13**, sowie andere Signale, deren Zuordnung nicht möglich war, zu beobachten.



Schema 3.2.3 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit Lithium – tert- Butyltrimethylstannylamid.

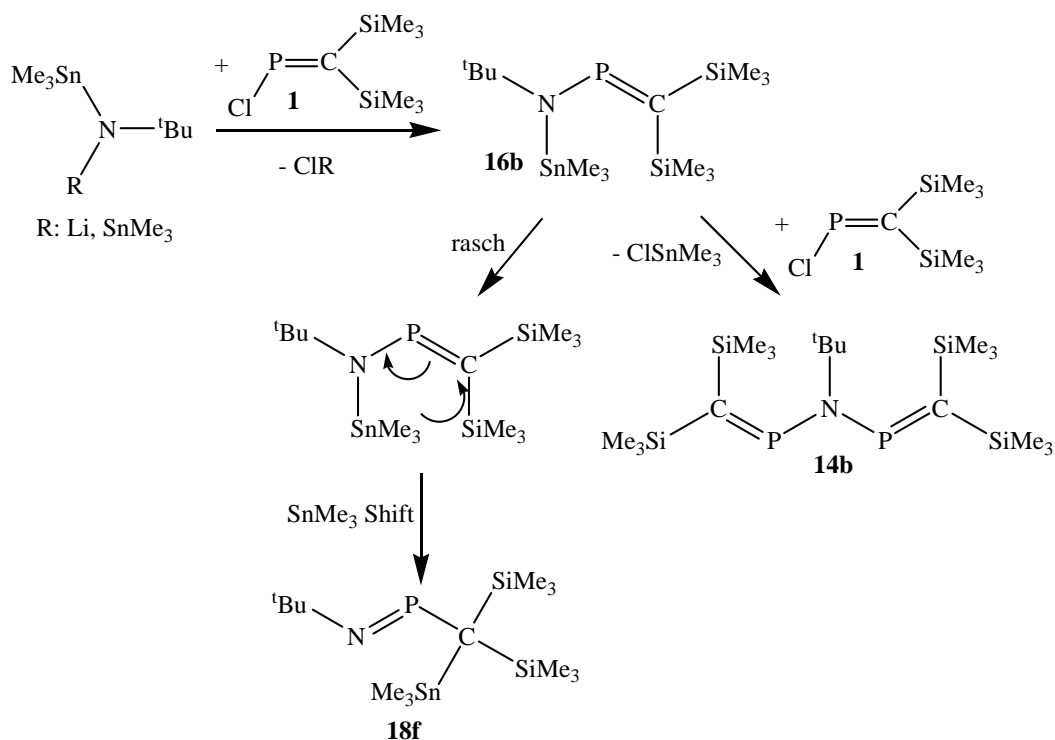
Die Tatsache, dass Verbindung **18f** auch nach der Umsetzung von Lithium-tert-butyl(trimethylstannyl)amid mit Verbindung **1** entsteht, deutet darauf hin, dass Verbindung **18f** nach einer intramolekularen 1,3- SnMe_3 - Umlagerung der Verbindung **16b** gebildet wird (Siehe Schema 3.2.2). Ein anderer Reaktionsweg der, bei der direkten Umsetzung von Verbindung **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin berücksichtigt wurde, war der SnMe_3 -Austausch mit dem abgespalteten Trimethylchlorstannan. Dieser Reaktionsweg wurde jedoch nach den Beobachtungen bei der Umsetzung von Lithium-tert-butyl(trimethylstannyl)amid mit Verbindung **1** ausgeschlossen.

Um die intramolekulare 1,3- SnMe_3 Umlagerung zu verhindern, wurde die Umsetzung der Verbindung **2** (sperrigere Substituenten am Kohlenstoff) mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin in Kollaboration mit Dr. D. Bugnariu durchgeführt. Überraschenderweise zeigte die ^{31}P -NMR-Kontrolle die Bildung des NH-Aminophosphaalkens **19c** als Hauptprodukt. Neben dieser waren auch zwei neue Resonanzen im Phosphaalkenbereich zu beobachten. Die erste erschien bei 367.4 ppm und könnte dem stickstoffverbrückten Bis(phosphaalken) **20** entsprechen, während die zweite Resonanz bei 380.0 ppm lag, was dem N-Stannylaminophosphaalken **19f** zugeordnet wurde. Obwohl der Versuch kein besonders gutes Ergebnis lieferte, wurde festgestellt, dass die intramolekulare 1,3- SnMe_3 - Umlagerung durch sterisch anspruchsvollere Gruppen am Kohlenstoffatom unterdrückt werden kann.

3.2.2 Umsetzung von **1** mit Trimethylstannylaminen im Verhältnis 2:1

Nachdem die Versuche zur Darstellung der N-Trimethylstannyl-aminophosphaalkene gescheitert waren, wurden die direkten 2:1-Umsetzungen von Verbindung **1** mit Trimethylstannylaminen untersucht. Hier stellte sich die Frage, ob die intramolekulare 1,3-SnMe₃-Umlagerung ebenfalls stattfindet oder zwei Trimethylstannylgruppen „gleichzeitig“ abgespalten werden, wobei die intramolekulare 1,3-SnMe₃ Umlagerung nicht mehr möglich wäre.

Überraschenderweise führten sowohl die 2:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin als auch die 2:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit Lithium-tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amid zu Gemischen, in denen die Verbindungen **3**, **14b** ($\delta = 369.2$ ppm) und **18f** ($\delta = 476.5$ ppm) in verschiedenen Verhältnissen vorhanden waren (siehe Schema 3.4.4). Neben diesen waren auch andere Resonanzen im Phosphaalkenbereich (350.2 ppm, 353.3 ppm und 357.3 ppm) zu beobachten; die Frage, welche von den Resonanzen Verbindung **13** entspricht, blieb ungeklärt. Die Anwesenheit der Verbindungen **14b** und **18f** gab Hinweise auf eine Konkurrenzreaktion zwischen der Trimethylchlorstannanabspaltung, die zur Verbindung **14b** führt, und einer intramolekularen 1,3-SnMe₃-Umlagerung, aus der Verbindung **18f** entsteht. Die Bildung der Verbindung **14b** deutet darauf hin, dass die Trimethylchlorstannanabspaltung ähnlich schnell wie die intramolekulare 1,3-SnMe₃-Umlagerung abläuft. Wenn die intramolekulare 1,3-SnMe₃-Umlagerung schneller als die Trimethylchlorstannanabspaltung stattfinden würde, wäre die Bildung der Verbindung **14b** nicht möglich gewesen. Bei der 2:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit Lithium-tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amid ist der Anteil an Verbindung **18f** wesentlich größer als bei der 2:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind auf die höhere Reaktivität des Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amids zurückzuführen. Die Tatsache, dass die Lithiumchloridabspaltung rascher als die Trimethylchlorstannanabspaltung verläuft, ermöglicht die intramolekulare 1,3-SnMe₃-Umlagerung, bevor das zweite Äquivalent des Chlorphosphaalkens **1** mit der Trimethylstannylgruppe reagiert.



Schema 3.2.4 2:1- Umsetzungen von Verbindung **1** mit Trimethylstannylaminen.

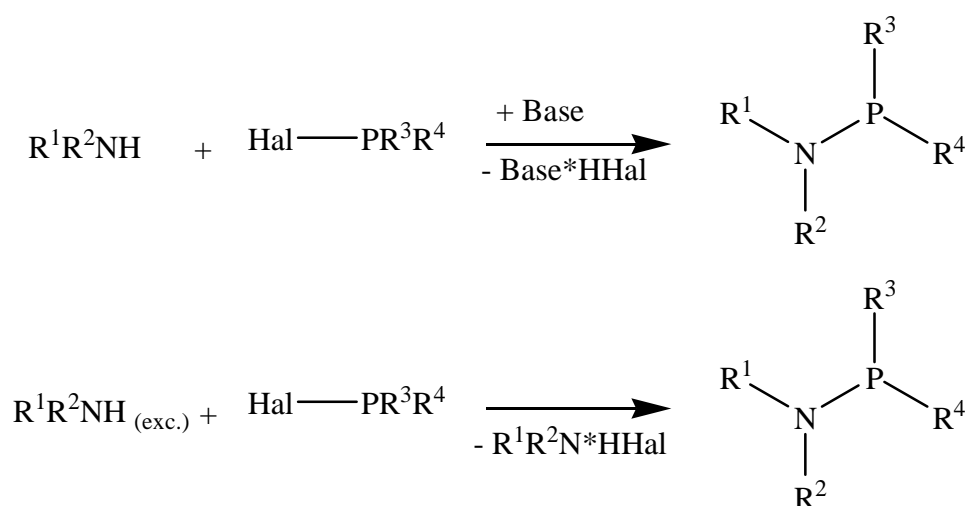
Die Bildung der Verbindungen **3** und **13** ist auf Anwesenheit von Feuchtigkeit zurückzuführen. Auf eine destillative Trennung des Gemisches wurde verzichtet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Trimethylchlorstannanabspaltung sich als kein geeigneter Syntheseweg zu stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) erwies. Die Trimethylstannylgruppe neigt zu intramolekularen Umlagerungen, die zu Produktgemischen führen.

Anhand dieser Beobachtungen, wird im Arbeitskreis *DU MONT* Zurzeit die Darstellung von stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) durch Umsetzung von Verbindung **1** mit Trimethylgermylaminen unter Abspaltung von Trimethylchlorgerman untersucht^[90]. Die N-Ge-Bindung ist leichter zu spalten als die N-Si-Bindung, darüberhinaus hat die GeMe_3 -Gruppe eine geringere Tendenz zu Umlagerungen. So könnte man einen Kompromiss zwischen der reaktionsträgen SiMe_3 - Gruppe und der „zu reaktiven“ SnMe_3 - Gruppe finden.

3.3 HCl – Eliminierung

Die baseninduzierte HCl – Eliminierung ist bisher einer der am häufigsten verwendeten Synthesewege zu Aminophosphanen ^[14-17]. Auch in der Phosphaalkenchemie sind zahlreiche Beispiele zur Darstellung von Aminophosphaalkenen unter baseninduzierter HCl–Eliminierung beschrieben worden ^{[55][67]}. Die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden basieren auf der Umsetzung von einem primären oder sekundären Amin mit einem halogenhaltigen Phosphan. Die P–N– Knüpfung erfolgt unter HCl–Eliminierung bei Anwesenheit einer sogenannten Hilfsbase. Als Hilfsbase können sowohl das primäre oder sekundäre Amin selbst als auch organische Basen, wie NEt₃, DBU oder DBO fungieren ^[14-17].

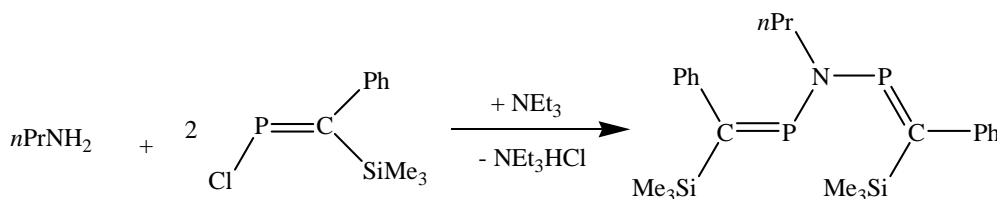


Schema 3.3.1. Darstellungswege von Aminophosphanen unter HCl – Eliminierung.

Die baseninduzierte Chlorwasserstoffeliminierung bietet sich auch als möglicher Syntheseweg zu stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) an. Hier bestehen zwei verschiedene Synthesestrategien: Die erste ist die direkte 2:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit einem primären Amin wie tert-Butyl-amin oder n-Propyl–Amin in Gegenwart einer Hilfsbase. Die zweite ist die 1:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit Aminophosphaalkenen mit NH-Gruppierung wie Verbindungen **3**, **4** oder **9** in Gegenwart einer Hilfsbase. In den folgenden Abschnitten werden Versuche zu beiden Darstellungswegen für stickstoffverbrückte Bis(phosphaalkene) vorgestellt.

3.3.1 2:1- Umsetzungen von **1** mit primären Aminen

Appel et al. gelang 1985 die Darstellung des ersten stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkens) durch die 2:1- Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen mit n-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase unter Chlorwasserstoffeliminierung. Das n-Propyliminobis{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan} wurde spektroskopisch sauber erhalten, konnte aber nicht unzersetzt destilliert werden^[58].



Schema 3.3.2 Appels Darstellung von n-Propyliminobis{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan}.^[58]

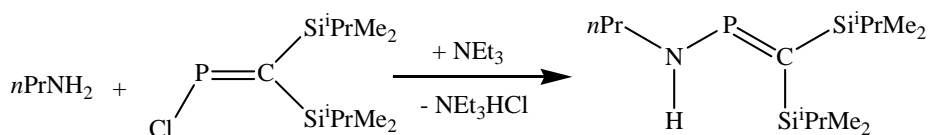
Die erfolgreichen Ergebnisse von Appel haben dazu ermutigt, die analoge 2:1-Umsetzung von Verbindung **1** mit n-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin durchzuführen. Die Umsetzung von Verbindung **1** mit n-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin führte nicht, wie gewünscht, zur Zielverbindung **14h**. Nach zwölfstündigem Rühren zeigte die ³¹P-NMR-Kontrolle die Bildung von drei neuen Verbindungen mit folgenden Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum (In Klammern werden die Intensitäten angegeben):

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 65.9 (I= 4.9); 159.8 (I= 12); 317.1 (I= 3)

Das Hauptsignal bei 159.8 ppm entspricht dem Additionsprodukt n-Propylamino[bis(trimethylsilyl)methylchlorphosphan] **21**, während die Resonanz bei 317.1 ppm der monosubstituierten Verbindung **22** zugeordnet wurde. Im Arbeitskreis DU MONT gelang R. BIRZOI durch die 1:1- Umsetzung von Verbindung **2** mit n-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin die Darstellung des analogen Produkts n-Propylamino-bis(isopropyldimethylsilyl)methylenphosphan, das bei 319 ppm im ³¹P-NMR erschien^[69]. Die NMR-Resonanz der P-Atome der Verbindung **22** wurde, verglichen mit der Resonanz der analogen Verbindung von R. BIRZOI n-

Propylamino-bis(isopropyldimethylsilyl)methylenphosphan, etwa 2 ppm zu tiefem Feld verschoben, beobachtet. D. BUGNARIU berichtete 2007 über den Einfluß der sperrigeren Reste am Siliciumatom von Phosphaalkenen auf die ^{31}P -NMR-Verschiebungen^[54]. Diese beobachtete 2 ppm-Tieffeldverschiebung liegt im typischen Bereich der Werte, die von D. BUGNARIU gemessen wurden.

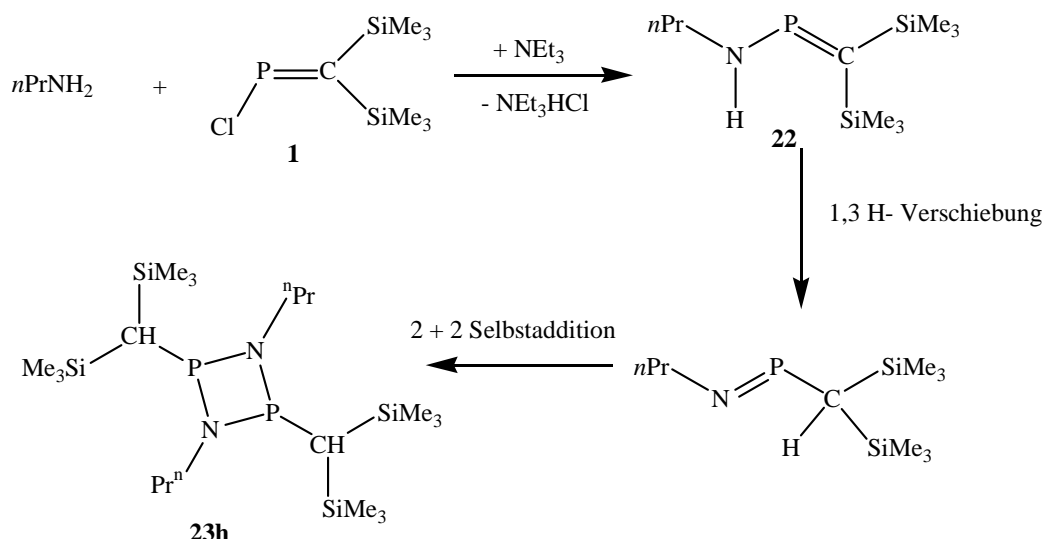


Schema 3.3.3. n - Propylamino-bis(isopropyldimethylsilyl)methylenphosphans

Darstellung von R. Birzoi^[69].

Um die Natur der Verbindung mit der ^{31}P -NMR Resonanz $\delta = 65.9$ ppm zu klären, wurde die Darstellung von Verbindung **22** auf zwei verschiedenen Synthesewegen versucht. Als erstes wurde die 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit n-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt. Der zweite Syntheseweg war die Deprotonierung des n-Propylamins mit n-Butyllithium und die anschließende Zugabe von Verbindung **1**. Beide Umsetzungen lieferten ähnliche Ergebnisse.

Die 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit n-Propylamin in Gegenwart von Triethylamin führte nicht, wie erhofft, zur Zielverbindung **22**. Im ^{31}P -NMR- Spektrum wurden zwei Signale beobachtet, das Hauptsignal bei $\delta = 65.9$ ppm und, mit geringerer Intensität, die Resonanz von Verbindung **21** bei $\delta = 159.8$ ppm. Die Deprotonierung des n-Propylamins mit n-Butyllithium und die anschließende Zugabe von Verbindung **1** führte selektiv zur Bildung der Verbindung **23h**, die im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 65.9$ ppm erschien (siehe Schema 3.3.4). 1998 berichtete Regitz über die Synthese des analogen 2,4-Bis(trimethylsilyl)-2,4-diphenyl-1,3-diphosphacyclobutans, das in ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 41.3 und 69.0 ppm aufwies.^[140]

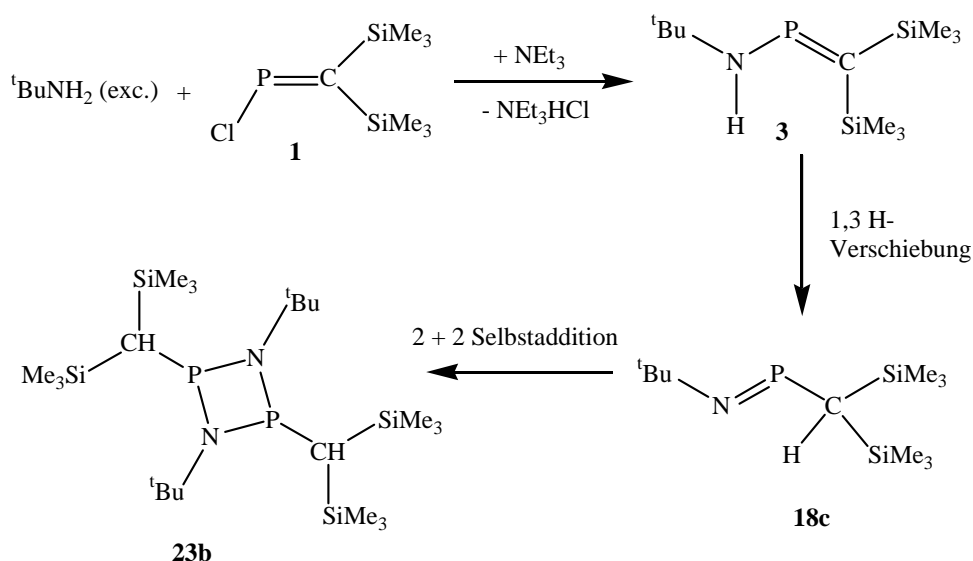


Schema 3.3.4. Postulierter Bildungsweg von Verbindung **23h**.

Moleküle mit Doppelbindungen tendieren zu Dimerisation. Die Dimerisation erfolgt oft in einer [2 + 2]-Cycloaddition (Kopf-Schwanz-Verknüpfung) entsprechend den erwarteten Polaritätsunterschieden zum 1,3-Diphosphetan^[91]. Nach der Doppelbindungsregel sollten Verbindungen mit (p-p) π -Bindungen zwischen Elementen der ersten Achterperiode und Elementen höherer Perioden nicht existieren. Es gibt zwei Stabilisierungsmöglichkeiten für P=C-Doppelbindungen. Die Stabilisierung kann thermodynamisch durch Einbau der P=C-Bindung in ein mesomeres π -System oder kinetisch durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Gruppen wie tert.-Butyl-, Mesityl- oder Supermesityl-Gruppen erfolgen. Im Fall der Verbindung **22**, ist keine dieser Voraussetzungen erfüllt, da sie kein mesomeres π -System aufweist und der sterische Anspruch der n-Propylamino-Gruppe zu gering ist um die Stabilisierung der Verbindung **22** zu ermöglichen. Um eine günstigere Anordnung zu erreichen, unterliegt Verbindung **22** einer intramolekularen 1,3 –H Umlagerung, die zum entsprechenden Iminophosphan führt. Das entstandene Iminophosphan wird wiederum durch die kleinen Substituenten nicht stabilisiert und reagiert weiter unter [2 + 2]-Selbstcycloaddition zu dem 1,3- Diazadiphosphetidin **23h**.

1987 berichteten Niecke et al. über die Synthese von tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** durch die 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit tert.-Butylamin unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase^[55]. In dieser Arbeit wurde Nieckes Synthese mit gleichen Ergebnissen mehrmals

verwendet. Darüberhinaus, wurde auch die 1:4- Umsetzung von Verbindung **1** bei Raumtemperatur mit tert.-Butylamin durchgeführt (siehe Schema 3.3.5). Obgleich Verbindung **3** durch die tert.-Butylamino-Gruppe ausreichend stabilisiert wird, genügte die bei der exothermischen HCl-Eliminierung freigesetzte Energie, um die 1,3-H Umlagerung und anschließende [2 + 2]- Selbstcycloaddition zu verursachen. Die [2 + 2]- Selbstcycloaddition könnte eventuell auf eine Säure/Base-Katalyse zurückzuführen sein. Auf diese Weise lieferte die 1:4- Umsetzung von Verbindung **1** bei Raumtemperatur mit tert.-Butylamin nicht Verbindung **3** sondern das 1,3-Diazadiphosphetidin **23b**.



Schema 3.3.5. Postulierter Bildungsweg von Verbindung **23b**.

3.3.2 1:1- Umsetzungen von **1** mit Aminophosphaalkenen

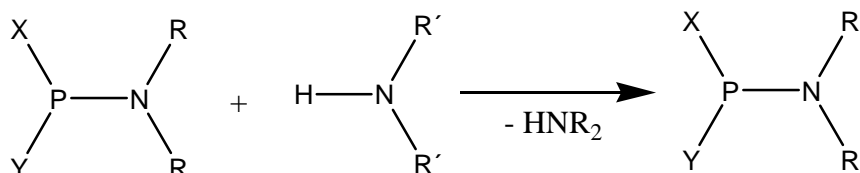
Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Verwendbarkeit von Aminophosphaalkenen mit NH-Gruppierung als Ausgangsprodukt zu stickstoffverbrückten Bis-(phosphaalkenen) untersucht. Im folgenden Abschnitt werden die Umsetzungen von Verbindung **1** in Gegenwart einer Base mit verschiedenen wasserstoffhaltigen Aminophosphaalkenen vorgestellt.

Die Umsetzung von Verbindung **1** mit Verbindung **3** in Gegenwart von Triethylamin führte nicht, wie gewünscht, zu Verbindung **14b**. Nach 24 Stunden Rühren zeigte die ^{31}P -NMR-Kontrolle die Bildung von Verbindung **13** auf Kosten der Verbindung **1**. Die Verbindung **3** blieb unverändert.

Auf ähnliche Weise führten die Umsetzungen von acideren Aminophosphaalkenen wie Verbindung **4** oder **8** mit Verbindung **1** in Gegenwart von Triethylamin nicht zu dem entsprechenden stickstoffverbrückten Bis(phosphaalken). Durch ^{31}P -NMR-Kontrolle waren nur die Resonanzen der Ausgangsverbindungen **1** und **4** (bzw. **8**) zu beobachten. Neben den Resonanzen der Ausgangsverbindungen wurde auch eine dritte Resonanz bei 354 ppm beobachtet, die Verbindung **13** zugeordnet wurde.

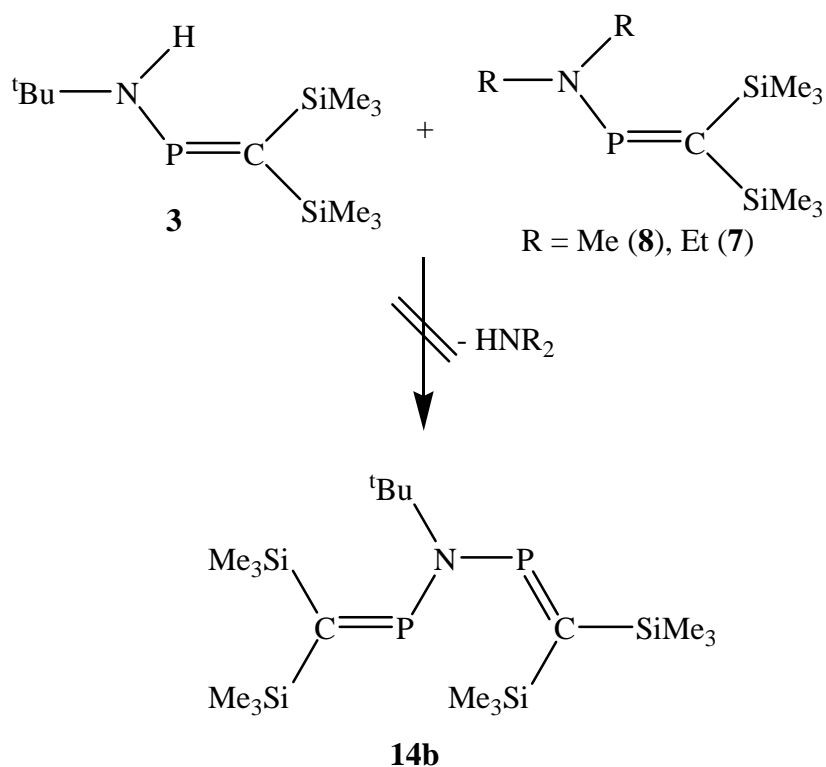
3.4 Versuchte Umaminierungen zwischen Aminophosphaalkenen

Lafaille et al. berichteten im Jahr 1970 über die erste Umaminierung zwischen Aminophosphinen und sekundären Aminen ^[92].



Schema 3.4.1. Umaminierungen nach Lafaille ^[92].

Die Triebkraft bei solchen Reaktionen ist in der Regel die Bildung eines flüchtigen Amins, das aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann, wobei sich das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt. Dieses Prinzip kann man auf die Phosphaalkenchemie übertragen, indem man ein sekundäres Aminophosphaalken wie das tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** mit einem „flüchtigen“ Aminophosphaalken zur Reaktion bringt, wobei Verbindung **14b** entstehen sollte.

Schema 3.4.2. Versuchte Umaminierungen von **3**.

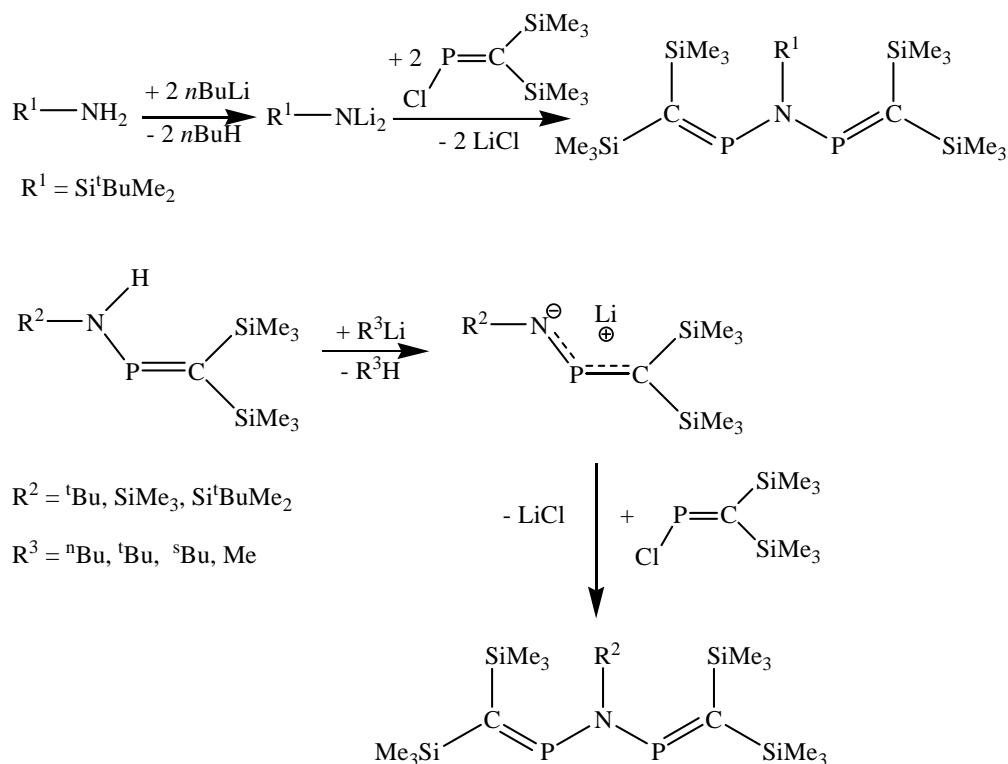
Allerdings konnte man bei der Umsetzung von Verbindung **3** mit dem Diethylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **7** im ^{31}P -NMR-Spektrum nach vierundzwanzigstündigem Refluxieren keine Umsetzung feststellen. Selbst mit einer sterischen Entlastung des Stickstoffatoms (Ersetzen der Ethylgruppen gegen Methylgruppen) wurde keine Verbesserung beobachtet.

Aminophosphaalkenen besitzen zu schwere Reste, um die Umaminierung zu ermöglichen. Demzufolge erwies sich die Umaminierung zwischen Aminophosphaalkenen als kein geeigneter Syntheseweg für stickstoffverbrückte Aminophosphaalkene.

3.5 Lithiumchloridabspaltung

Nachdem sich die Abspaltung von Trimethylchlorsilan, Trimethylchlorstannan und Triethylammoniumchlorid als kein geeigneter Syntheseweg zu stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) erwiesen hatte, wurde die Lithiumchloridabspaltung untersucht. Niecke et al. gelang im Jahr 1987 die Darstellung von Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **5** durch die Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit Verbindung **1**^[55]. Die Ergebnisse von Niecke et al. stellen eine selektive Synthesemethode für Aminophosphaalkene dar. In den folgenden Abschnitten werden zwei verschiedene Synthesestrategien vorgestellt:

- Als erstes wird die Doppelmetallierung von sperrigen primären Aminen mit *n*-Butyllithium und anschließende Zugabe von zwei Äquivalenten von Verbindung **1** diskutiert.
- Als zweites werden die Metallierungen von Aminophosphaalkenen mit NH-Gruppierung mit Lithiumalkylen und anschließende Zugabe von Verbindung **1** vorgestellt.



Schema 3.5.1. Synthesestrategien für P-N-Verknüpfungen unter Lithiumchloridabspaltung.

3.5.1 Umsetzung von **1** mit Lithiumamiden

Die 3:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit Lithiumnitrid führte nicht, wie gehofft, zur Zielverbindung **24**. Nach 24 stündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung ^{31}P -NMR spektroskopisch untersucht, wobei folgenden Resonanzen beobachtet wurden:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm]= 317.7 (I= 6.7); 346.6 (I= 12); 353.4 (I= 7.1); 354.0 (I= 5.1); 368.3 (I= 1.4)

Anhand der ^{31}P -NMR Daten wurde die geringe Selektivität der Umsetzung festgestellt. Der Peak der Ausgangsverbindung **1** zeigte die höchste Intensität in dem Gemisch. Neben der Resonanz von Verbindung **1** wurden auch zwei weitere Resonanzen bei 353.4 ppm und 354.0 ppm beobachtet. Die Frage, welche von den zwei Resonanzen der sauerstoffverbrückten Verbindung **13** entspricht, blieb ungeklärt. Darüberhinaus wurde auch eine vierte Resonanz bei 317.7 ppm beobachtet, die nicht zugeordnet werden konnte. Vermutlich erscheint die Zielverbindung **24** bei einer Resonanzlage von 368.3 ppm, allerdings beträgt die Relativintensität weniger als 5 % des Gemisches. Zusammenfassend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Reaktion keineswegs selektiv abläuft und mit äußerst geringer Ausbeute.

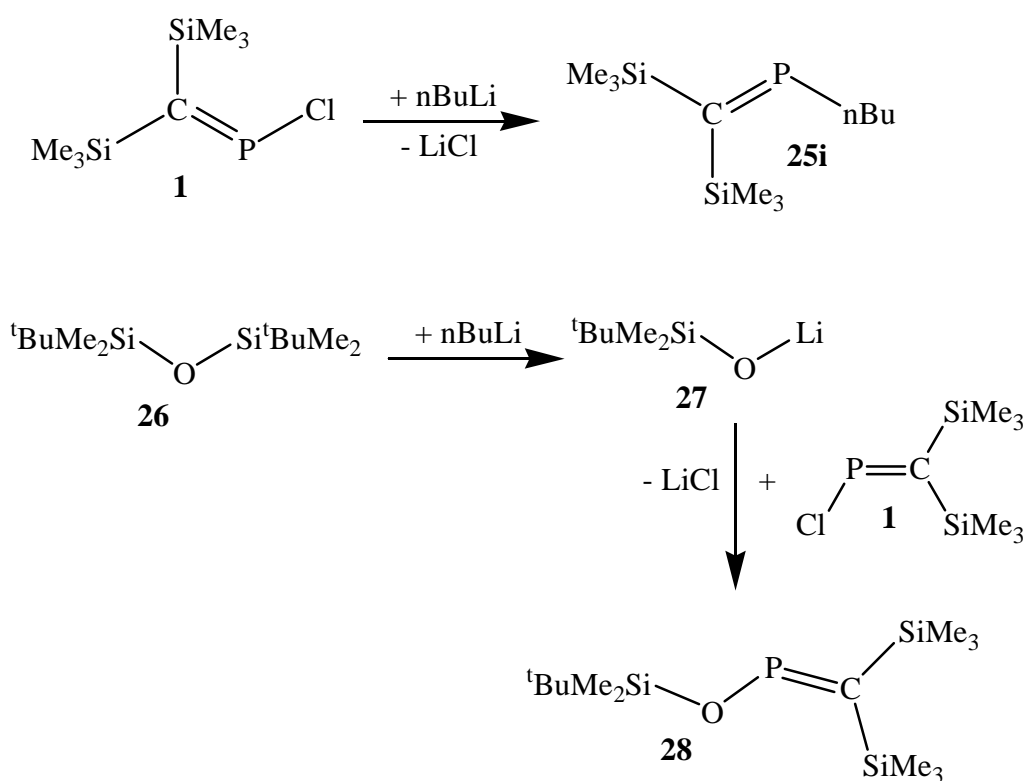
Als zweites wurde die Umsetzung des sperrigeren Dilithium-tert-Butyldimethylsilylamids mit zwei Äquivalenten der Verbindung **1** untersucht. Ausgehend von Tert-butyldimethylsilylamin gelingt die Doppelmetallierung mit n-Butyllithium nach vier Stunden. Nach der Zugabe von Verbindung **1** wurde die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und ^{31}P -NMR spektroskopisch untersucht, wobei folgenden Resonanzen beobachtet wurden:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm]= 345.9 (I= 12); 362.0 (I= 8.1); 367.8 (I= 8.4); 406.8 (I= 1.6); 416.4 (I= 1.2)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, dass das gewünschte stickstoffverbrückte Bis(phosphaalken) **14d** im Gemisch vorhanden ist. Die Anwesenheit von überschüssigem n-Butyllithium bei der Zugabe von Verbindung **1** führt zur Bildung des Alkylphosphaalkens **25i**. Darüberhinaus waren vor der Umsetzung mit n-Butyllithium möglicherweise Spuren des Disiloxan **26** in der Reaktionslösung

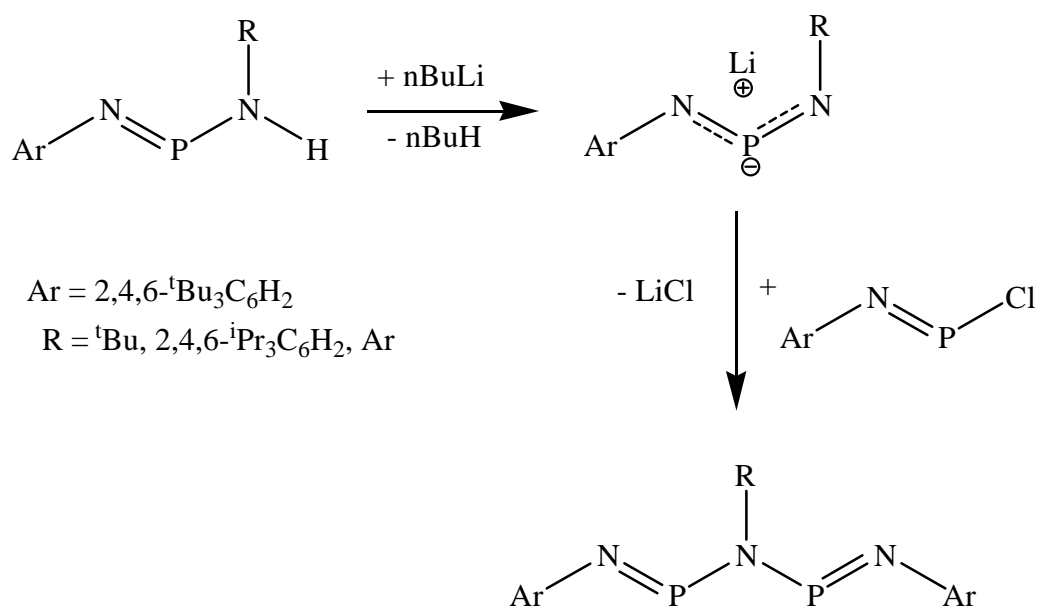
vorhanden. Das Disiloxan **26** reagiert unter Tert-butyl-*n*-butyldimethylsilanabspaltung mit *n*-Butyllithium zur Verbindung **27**, die nach der Zugabe von Verbindung **1** unter Lithiumchloridabspaltung zu Verbindung **28** (367.8 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum) weiterreagiert. Bisher ist noch kein Beispiel von Siloxyphosphaalkenen in der Literatur bekannt, um einen Vergleich mit Verbindung **28** zu erstellen. Niecke et al. berichteten 1985 über die Darstellung von tert-Butoxy-{bis(trimethylsilyl)methylen}phosphan^[55], das eine Resonanzlage im ^{31}P -NMR-Spektrum von 354.0 ppm aufwies. Die beobachtete chemische Verschiebung von Verbindung **28** ist ungefähr im Einklang mit dem von Niecke angegebenen Wert.



Schema 3.5.2 Postulierter Bildungsweg der Verbindungen **25i** und **28**.

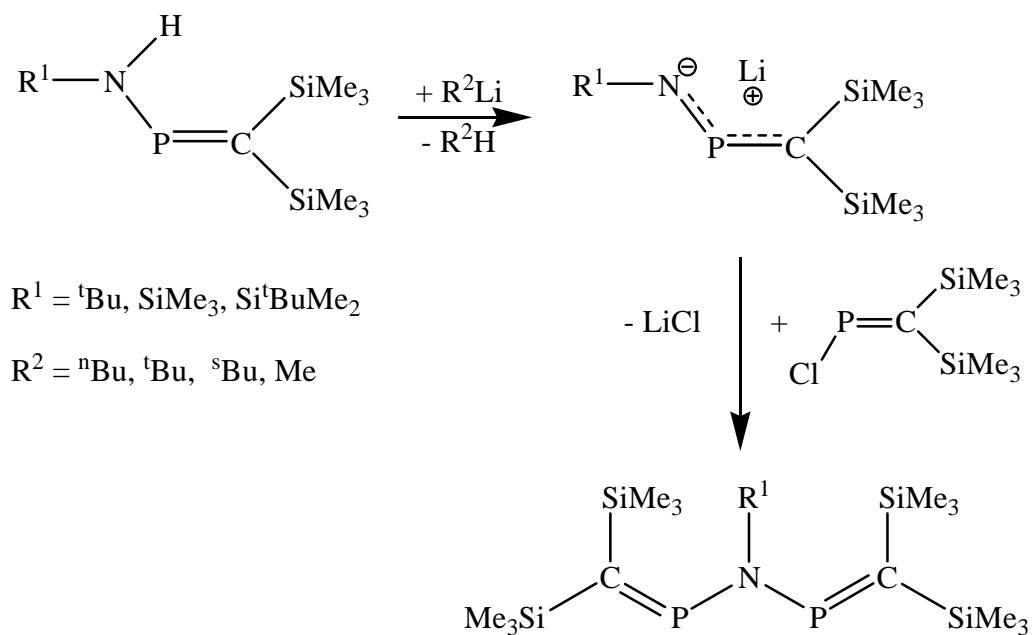
3.5.2 Umsetzung von Aminophosphaalkenen mit Lithiumalkylen

Nachdem sich die Umsetzungen von Verbindung **1** mit Lithiumamiden als nicht selektiv erwiesen, wurden die Metallierungen von NH-Aminophosphaalkenen mit Lithiumalkylen untersucht. Niecke et al. berichteten 1989 über die Synthese und Struktur der ersten 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadiene. Metallierung von Amino(imino)phosphanen mit *n*-Butyllithium sowie anschließende Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Chloriminophosphans führten zur Zielverbindung^[103].



Schema 3.5.3 Synthese eines 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadiens nach Niecke^[103].

Auf analoge Weise wurde die Metallierung von Aminophosphaalkenen mit verschiedenen Alkylolithiumverbindungen und der anschließenden Zugabe von einem weiteren Äquivalent Verbindung **1** als Synthesestrategie für stickstoffverbrückte Bis(phosphaalkene) untersucht. Als Ausgangsverbindungen wurden die NH-Aminophosphaalkene **3**, **4** und **9** ausgewählt und als Metallierungsmitteln wurden n-Butyllithium, t-Butyllithium, s-Butyllithium und Methyllithium verwendet.



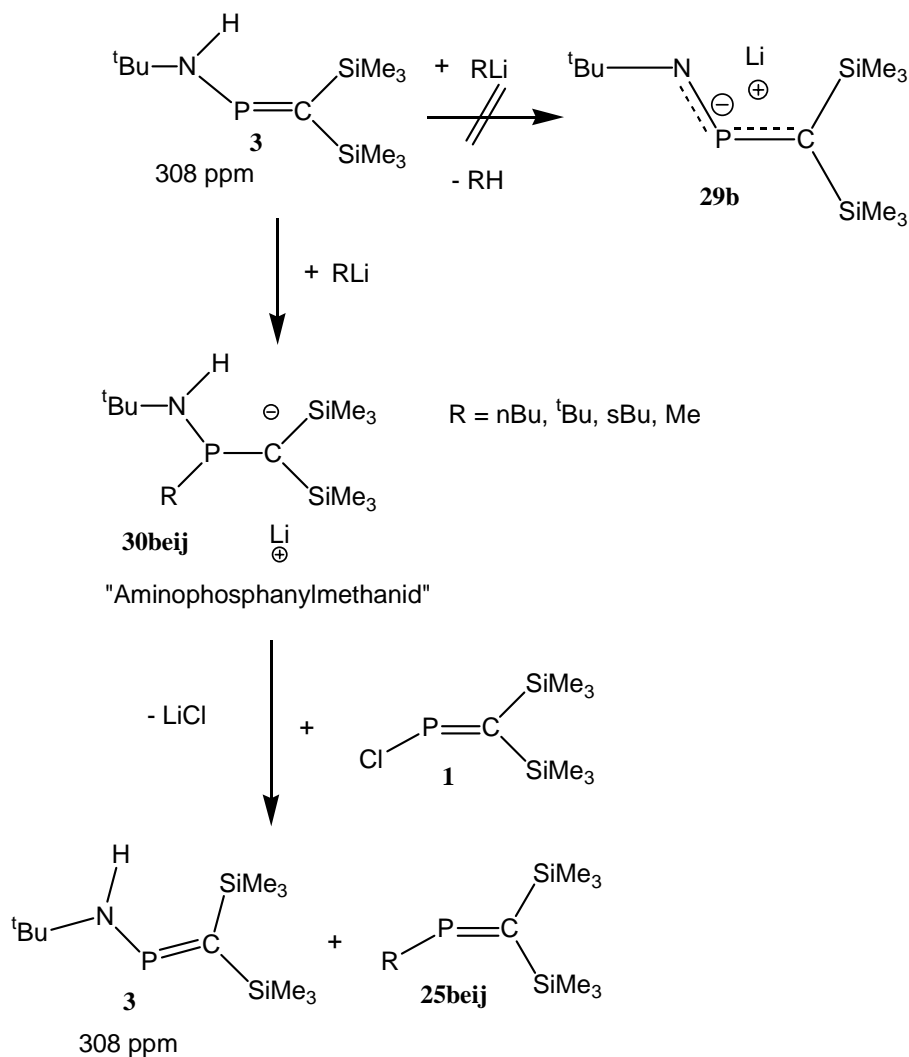
Schema 3.5.4 Synthesestrategie für stickstoffverbrückte Biphosphaalkene.

Nach der Umsetzung des Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **3** mit verschiedenen Alkylolithiumverbindungen wie n-Butyllithium, t-Butyllithium, s-Butyllithium und Methyllithium und der anschließenden Zugabe des Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **1** stellte sich heraus, dass anstatt der gewünschten *N*-Deprotonierung, die das Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** liefern sollte, ein nucleophiler Angriff des Alkylanions an Phosphor stattgefunden hatte (siehe Schema und Tabelle). Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen, die nach der Metallierung gemessen wurden, deuteten daraufhin, dass es sich um Phosphor mit der Koordinationzahl 3 handelte (Aminophosphanylmethanid). Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen, welche nach der Zugabe des Chlorphosphaalkens **1** beobachtet wurden, lassen sich literaturbekannten Alkylphosphaalkenen und dem Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** zuordnen^{[55][94]}.

RLi	+ RLi	+ Verbindung 1
MeLi	48.2	308.2; 391.5
nBuLi	56.7	308.1; 409.5
sBuLi	71.7	308.6; 419.1
tBuLi	80.7	308.3; 440.7

Tabelle 3.5.1. ^{31}P -NMR-Verschiebungen in ppm bei den Umsetzungen von Verbindung **3** mit Alkylolithiumverbindungen und anschließender Zugabe von Verbindung **1**

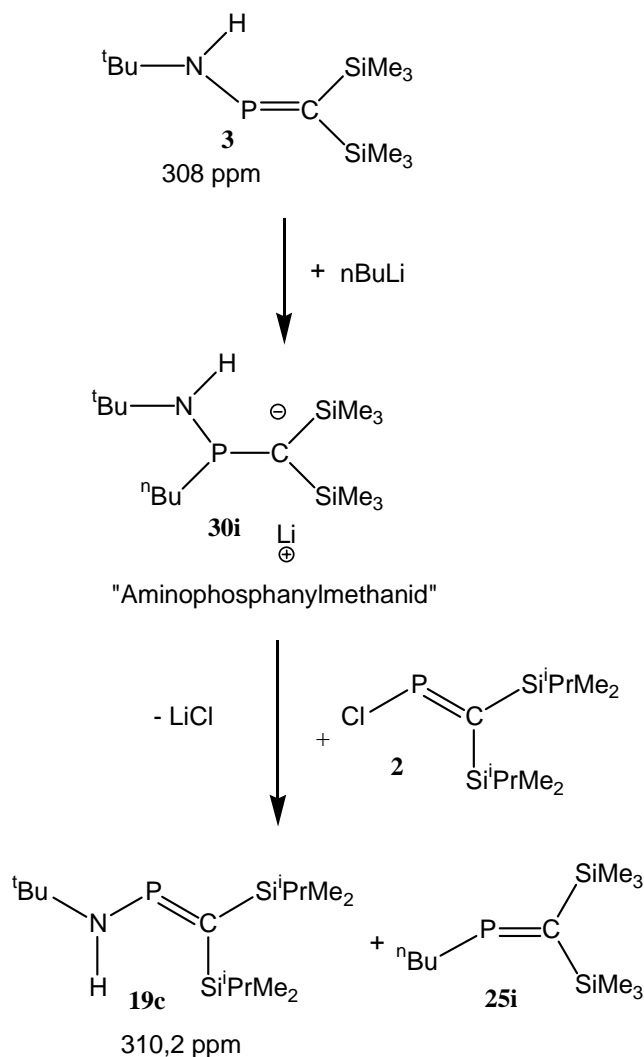
Die Zuordnung der nicht literaturbekannten Alkylphosphaalkene erfolgte nach der Umsetzung von Verbindung **1** mit den entsprechenden Alkylolithiumverbindungen. Eine genaue Beobachtung der ^{31}P -NMR-Verschiebungen zeigte, dass die Resonanzlage von den entstandenen Aminophosphanylmethaniden (Verbindungen **30beij**) mit zunehmendem sterischen Anspruch von R zu tieferem Feld verschoben werden. Diese Tieffeldverschiebung wurde auch bei der Erhöhung des sterischen Anspruchs der Alkylgruppen der gebildeten Alkylphosphaalkene beobachtet.



Schema 3.5.5 Reaktionsverlauf nach der Metallierung von Verbindung **3** mit Alkylolithiumverbindungen und anschließender Zugabe von Verbindung **1**.

Um den Reaktionsverlauf besser zu verstehen, wurde ein gekreuztes Experiment in Zusammenarbeit mit Dr. D. Bugnariu durchgeführt. Bei dem Experiment wurde nach der Umsetzung von Verbindung **3** mit *n*-Butyllithium ein weiteres Äquivalent des sperrigeren P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphans **2** zugegeben (siehe Schema 3.5.6). ^{31}P -NMR-Kontrolle zeigte die Bildung des *n*-Butylphosphaalkens **25i** und des sperrigeren Tert-butylamino-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphans **19c**. Die Bildung von Verbindung **19c** gab Hinweise darauf, dass eine Umaminierung stattgefunden hatte. Nach dem nukleophilen Angriff des Carbanions am Phosphor wirkte das Aminophosphanylmethanid **30i** als Aminierungsmittel gegenüber dem P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphan **2**, wobei das Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** entstand. Anhand dieser Beobachtung kann man sagen, dass es sich bei den Umsetzungen von Verbindung **3** mit verschiedenen

Alkylolithiumverbindungen um zwei „verschiedene“ Moleküle **3** handelt, die Phosphaalkeneinheit der umgesetzten Verbindung **3** bildet das entsprechende Alkylphosphaalken. Die Aminogruppe reagiert hingegen mit der Phosphaalkeneinheit des zugegebenen Chlorphosphaalkens **1** (bzw. **2** bei dem gekreuzten Experiment), wobei Verbindung **3** (bzw. **19c**) „zurückgebildet“ wird.



Schema 3.5.6 Umsetzung vom Aminophosphanylmethanid **30i** mit Verbindung **2**

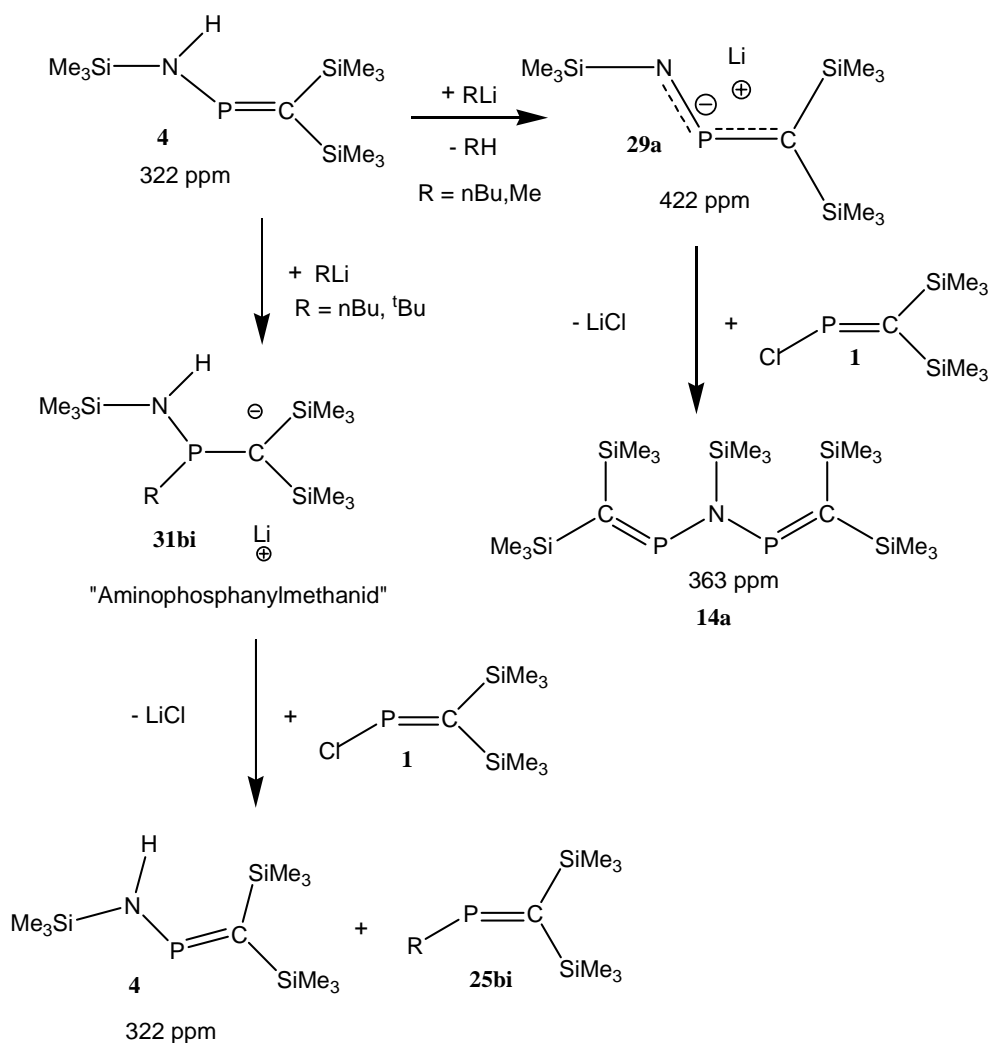
Um den Einfluss der Acidität des metallierten Aminophosphaalkens zu untersuchen, wurde anstatt des Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **3**, das acidere Trimethylsilyl-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **4** mit verschiedenen Alkylolithiumverbindungen wie n-Butyllithium, t-Butyllithium und Methyllithium umgesetzt. Im Gegensatz zu den durchgeführten Umsetzungen von Verbindung **3** mit Alkylolithiumverbindungen verliefen die Metallierungen von Verbindung **4** nicht ausschließlich unter nukleophilem Angriff am Phosphor. Je nach verwendetem

Metallierungsmittel wurden sowohl nukleophile Angriffe am Phosphor als auch Deprotonierung des Aminophosphaalkens beobachtet. Darüberhinaus wurden im Falle der Umsetzung mit n-Butyllithium die zwei möglichen Produkte nachgewiesen. Die Entstehung vom Aminophosphanylmethanid **31i** und Lithium-Trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** bei der Umsetzung von Verbindung **4** mit n-Butyllithium deutete darauf hin, dass es sich um eine Konkurrenzreaktion zwischen dem nukleophilen Angriff am Phosphor und der Deprotonierung des Aminophosphaalkens handelt. Die unterschiedliche Reaktivität verglichen mit Verbindung **3** ist auf die höhere Acidität des Trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **4** zurückzuführen.

RLi	+ RLi	+ Verbindung 1
MeLi	422.5	363.5
n-BuLi	14.1; 422.6	322.4; 363.7; 409.1
t-BuLi	82.7	322.4; 440.4

Tabelle 3.5.2. ^{31}P -NMR Chemischverschiebungen in ppm bei den Umsetzungen von Verbindung **4** mit Alkylolithiumverbindungen und anschließender Zugabe von Verbindung **1**

Bei den Umsetzungen, bei denen ein nukleophiler Angriff am Phosphor stattfindet (mit n-Butyllithium und tert-Butyllithium) beobachtet man nach der Zugabe des Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **1** die Bildung von Verbindung **4** und der entsprechenden Alkylphosphaalke (Verbindungen **25i** und **25b**). Die Verbindungen **25i** und **25b** entstehen nach der Übertragung der Aminogruppe von dem gebildeten Aminophosphanylmethanid (**31i** bzw. **31b**) auf das zugesetzte Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1**. Betrachtet man hingegen die Umsetzungen, bei denen eine Deprotonierung des Aminophosphaalkens erfolgt, so lässt sich das Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisen. Das Amidophosphaalken **29a** erscheint im ^{31}P -NMR bei einer Resonanzlage von 422 ppm, ein Wert, der zwischen einer typischen chemischen Verschiebung von einem Phosphaalken (300-400 ppm) ^[94-95] und einem Iminophosphin (450-500 ppm) liegt^[96-97]. Nach der Umsetzung mit dem Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** wird unter Lithiumchloridabspaltung das stickstoffverbrückte Bis(phosphaalken) **14a** erhalten.



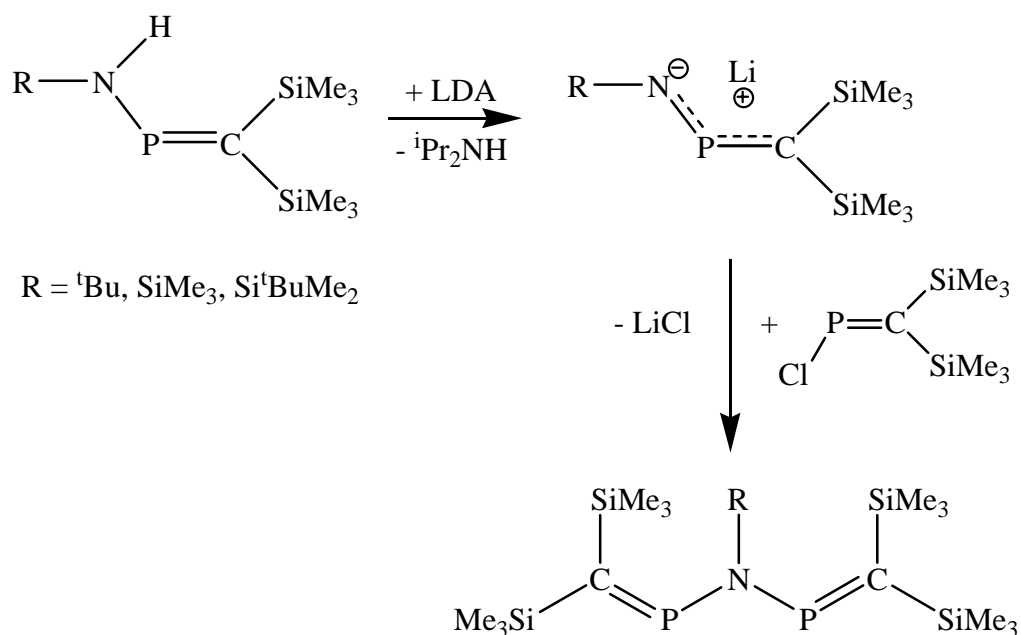
Schema 3.5.7 Umsetzungen von Verbindung **4** mit Alkylolithiumverbindungen und anschließender Zugabe von Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1**

Die Umsetzung von Verbindung **9** mit *n*-Butyllithium lieferte nach dem nukleophilen Angriff des *n*-Butylanions am Phosphor das entsprechende Aminophosphanylmethanid **32i**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde nur eine Resonanz bei 16.3 ppm beobachtet. Im Gegensatz zu der analogen Umsetzung von Verbindung **4** mit *n*-Butyllithium, wobei eine Konkurrenz zwischen den zwei möglichen Reaktionswegen stattfindet, wurde Verbindung **9** nicht deprotoniert sondern ausschließlich nukleophil am Phosphor angegriffen. Dies ist auf die geringere Acidität von Verbindung **9** verglichen mit Verbindung **4** zurückzuführen. Das Aminophosphanylmethanid **32i** reagiert erwartungsgemäß mit dem Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** unter Umaminierung zu Verbindung **9** und dem Alkylphosphaalken **25i**.

Anhand der beobachteten Ergebnisse kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Umsetzungen der verwendeten Aminophosphaalkene (**3**, **4** und **9**) mit verschiedenen Alkyllithiumverbindungen, unter nukleophilem Angriff des Alkylanions am Phosphor zu Aminophosphanylmethaniden führen. Wie unter Kapitel 3.6 berichtet wird, benötigt man ein milderes Metallierungsmittel (z.B. LDA anstatt alkyllithierter Verbindungen), um die Bildung des gewünschten Amidophosphaalkens unter *N*-Deprotonierung zu begünstigen. Darüber hinaus stellen die beschriebenen Aminophosphanylmethanide ein enormes Synthesepotential dar^[93].

3.6 Lithiumchloridabspaltung nach Metallierung mit LDA

Im vorhergehenden Absatz wurden die Metallierungen von NH-Aminophosphaalkenen mit verschiedenen Alkylolithiumverbindungen vorgestellt. Nach der Umsetzung des Aminophosphaalkens mit verschiedenen Alkylolithiumverbindungen und der anschließenden Zugabe des Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **1** stellte sich heraus, dass anstatt der gewünschten *N*-Deprotonierung ein nucleophiler Angriff des Alkylanions am Phosphor stattgefunden hatte. Der nukleophile Angriff des Alkylanions am Phosphor führte zu Aminophosphanylmethaniden. Obwohl Aminophosphanylmethanide ein interessantes Synthesepotential aufweisen^[93], sind sie kein geeigneter Grundbaustein für die Synthese von stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen). Deswegen wurden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.



Schema 3.6.1. Synthesestrategien unter Lithiumchloridabspaltung nach Metallierung mit LDA.

Die geplante Synthesestrategie für die Synthese von stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) bestand aus der Deprotonierung eines Aminophosphaalkens, die das entsprechende Amidophosphaalken liefern sollte, und der anschließenden Zugabe eines Chlorphosphaalkens, die unter Lithiumchloridabspaltung zum gewünschten stickstoffverbrückten Bis(phosphaalken) führen sollte. Um die gewünschte *N*-Deprotonierung zu begünstigen, wurden weniger nukleophile Metallierungsmittel wie

das Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet. Als Ausgangsverbindungen wurden die Aminophosphaalkene **3**, **4** und **9** sowie die Chlorphosphaalkene **1** und **2** ausgewählt.

3.6.1 Lithium-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphane

Zu einer Lösung des Aminophosphaalkens (**3**, **4** oder **9**) in 30 ml Lösungsmittel wurde bei -40°C unter Rühren Lithiumdiisopropylamid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden das entstandene Diisopropylamin und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Entfernung des Diisopropylamins wurde der Rückstand wieder gelöst und weiter umgesetzt bzw. versucht zu kristallisieren. ^{31}P -NMR-Kontrolle zeigte die Bildung des entsprechenden Amidophosphaalkens (Verbindungen **29abd**). Je nach verwendetem Lösungsmittel traten die Signale für die entstandenen Amidophosphaalkene bei verschiedenen Resonanzlagen auf (siehe Tabellen 3.6.1 und 3.6.2).

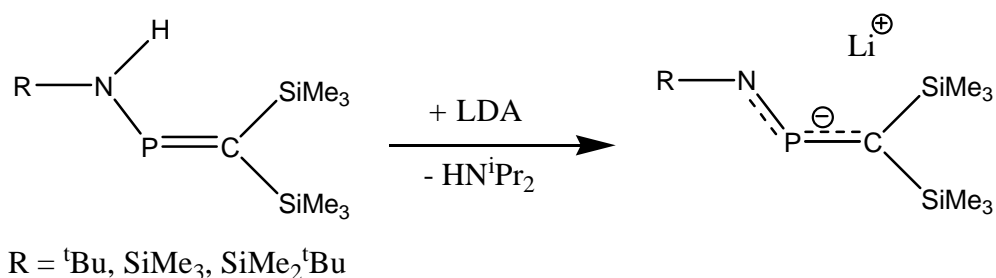
Lösungsmittel	^{31}P -NMR(C_6D_6 , 200 MHz) δ [ppm]=
Diethylether	425.5
THF	404.8
Monoglyme	405.2
Diglyme	383.1
Tetraglyme	384.7
TMEDA	420.7
TMPDA	418.2
PMTDA	412.3
Toluol	413.1
C_6D_6	410.1
Pentan	413.7

Tabelle 3.6.1. ^{31}P -NMR-Verschiebungen in ppm von Verbindung **29b** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	³¹ P-NMR(C ₆ D ₆ , 200 MHz) δ [ppm]=
Diethylether	416.8
THF	407.2
Monoglyme	397.8
TMEDA	418.1
C ₆ D ₆	409.1
Pentan	413.1

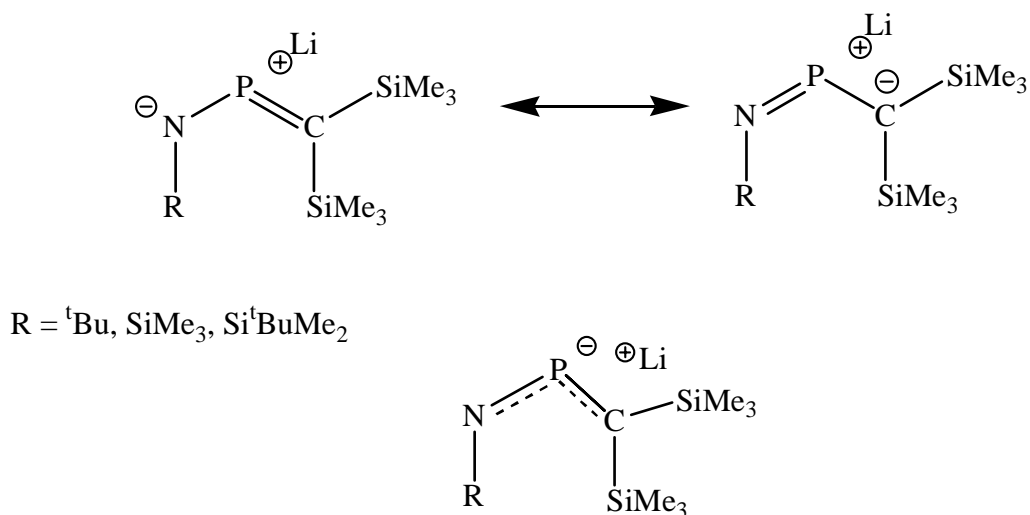
Tabelle 3.6.2. ³¹P-NMR-Verschiebungen in ppm von Verbindung **29a** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Umsetzung von Verbindung **9** mit Lithiumdiisopropylamid wurde nur in Diethylether durchgeführt, wobei Verbindung **29d** mit einer Resonanzlage im ³¹P-NMR von 417.4 ppm erhalten wurde.



Schema 3.6.2. Darstellung der Amidophosphaalkene **29abd**.

Die gemessenen ³¹P-NMR-Verschiebungen befinden sich im Bereich um 400 ppm. Dieser Wert liegt zwischen dem üblichen Bereich für Aminophosphaalkene (zwischen 300 und 400 ppm)^[94-95] und dem typischen Bereich für *P*-Alkyl-iminophosphine (zwischen 450 und 500 ppm)^[96-97]. Sowohl die beobachteten ³¹P-NMR-Verschiebungen als auch die Reaktivitäten dieser Verbindungen (siehe Kapiteln 3.6.2 und 3.6.3) gaben Hinweise darauf, dass die negative Ladung der Amidophosphaalkene delokalisiert ist. Auf Grund dieser Delokalisierung kann man die Amidophosphaalkene **29abd** auch als 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen betrachten. Dies wurde auch von den theoretischen Berechnungen bestätigt.

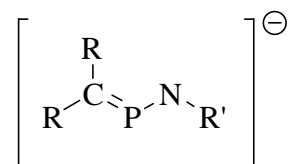


Schema 3.6.3 Formeldarstellungen für 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen **29abd**.

Unabhängig von unseren Untersuchungen berichtete Volkholz 2005 in seiner Dissertation über ein ähnliches 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion. Die Umsetzung des 2, 6-Bis-[1, 3, 3-tris-(trimethylsilyl)-1-amino-2-phosphaethenyl]pyridins mit Dilithioaminopyridin* TMEDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte das 2-[1-Aza-2-phosphaallyl-bis(trimethylsilyl)-1-aminopyridinato-Lithium * TMEDA]-6-(bis-trimethylsilyl)-amino-pyridin. Hierbei wird das Lithiumatom zwischen dem Stickstoffatom des Allylsystems und dem des Pyridins komplexiert, wobei das 1-Aza-2-phosphaallylanion seinen $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungcharakter erhöht (^{31}P -NMR-Verschiebung $\delta = 372.1\text{ ppm}$). Dementsprechend wird das 1-Aza-2-phosphaallylsystem *N*-nukleophiler^[83].

3.6.2 Theoretische Berechnungen von 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen

Das $\{\text{R}_2\text{C}=\text{P}-\text{NR}'\}^-$ -Anion wurde mit folgendem Substituentensatz computerisiert:



Schema 3.6.4 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen: **29a'**: $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; **29a''**: $\text{R}=\text{R}'=\text{SiH}_3$; **29a**: $\text{R}=\text{R}'=\text{SiMe}_3$;
29b: $\text{R}=\text{SiMe}_3$, $\text{R}'=\text{Bu}^t$

Struktur des $\{R_2C=P-NR'\}^-$ Anions

In der Tabelle werden die bei B3LYP/6-311+G** berechneten geometrischen Parameter zusammengefasst.

	CP (Å)	PN (Å)	CPN (°)	PNR' (°)
29a'	1.694	1.634	111.0	106.5
29a''	1.719	1.614	108.3	134.8
29a	1.721	1.614	111.3	132.4
29b	1.729	1.619	109.7	123.2
H ₃ C-PH ₂	1.873			
H ₂ C=PH	1.669			
H ₂ N-PH ₂		1.723		
HN=PH		1.594		

Tabelle 3.6.3. Geometrische Parameters berechnet bei B3LYP/6-311+G**.

Alle vier Anionen weisen C_s-Symmetrie auf. Die CP-Bindungen bei **1** und besonders bei **29a** und **29b** sind länger als eine normale P=C-Doppelbindung. Allerdings sind die PN-Bindungsabstände bei allen vier Anionen wesentlich kürzer als eine normale P-N-Einfachbindung. Alle diese strukturellen Parameter deuten darauf hin, dass die PN-Bindung zumindest als eine partielle Doppelbindung betrachtet werden kann. Darüberhinaus zeigt das ganze System eine Delokalisierung der negativen Ladung. Bemerkenswert ist die Tatsache dass der PNR'-Winkel ziemlich groß ist, und im Falle der N-Silyl-Derivaten, zur Linearisierung neigt.

MO Berechnungen

Die kanonischen und Kohn-Sham Molekülorbitale wurden ebenfalls berechnet.

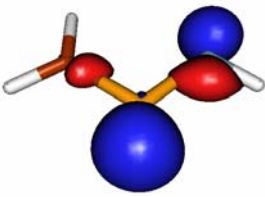
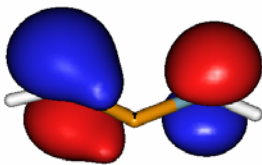
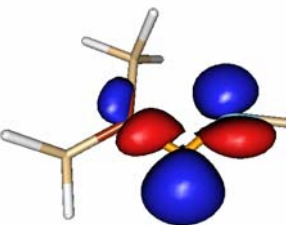
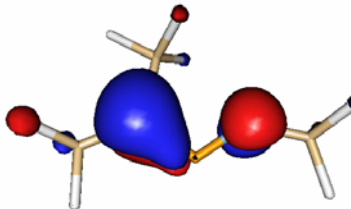
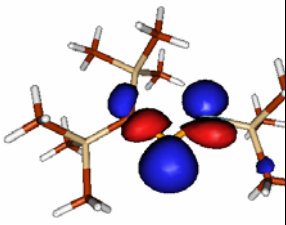
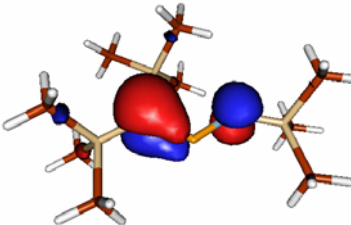
	HOMO-1	HOMO
29a'		
	-3.12 (+0.35)	-1.68 (+1.11)
29a''		
	-4.66 (-1.51)	-3.97 (-1.49)
29a		
	-4.34 (-1.24)	-3.74 (-1.16)

Abbildung 3.6.1 Kanonisch Orbitalen von **1** und **2**. (Kanonische Orbital Energie in kcal mol⁻¹ angegeben, HF/6-31G*/B3LYP/6-311+G**, Kohn-Sham Energie mit B3LYP/6-31G*/6-311+G** in Klammer.)

MO Berechnungen zeigten, dass anhand der Lage des HOMOs, sowohl C-Nukleophilie als auch N-Nukleophilie erwartet werden. Darüber hinaus befindet sich das HOMO-1 am Phosphoratom, wodurch eine P-Nukleophilie des Allylsystems nicht auszuschließen ist.

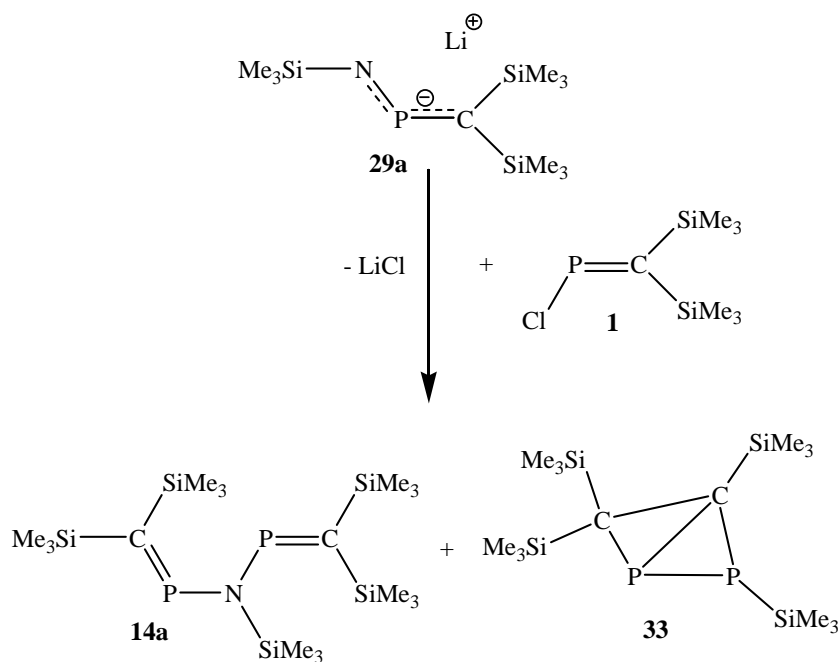
3.6.3 Umsetzungen von Amidophosphaalkenen 29abd mit Chlorphosphaalkenen

Die Umsetzung des Amidophosphaalkens **29a** mit Verbindung **1** in Diethylether führte nach zwölfstündigem Rühren unter Lithiumchloridabspaltung zur Bildung des gewünschten stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkens) **14a**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren neben dem Signal bei 363.4 ppm auch folgende Resonzen zu beobachten:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = -161.6 (d, 241 Hz) - 119.1 (d, 241 Hz)

Diese Signale sind dem Bicyclus **33** zuzuordnen^[98].

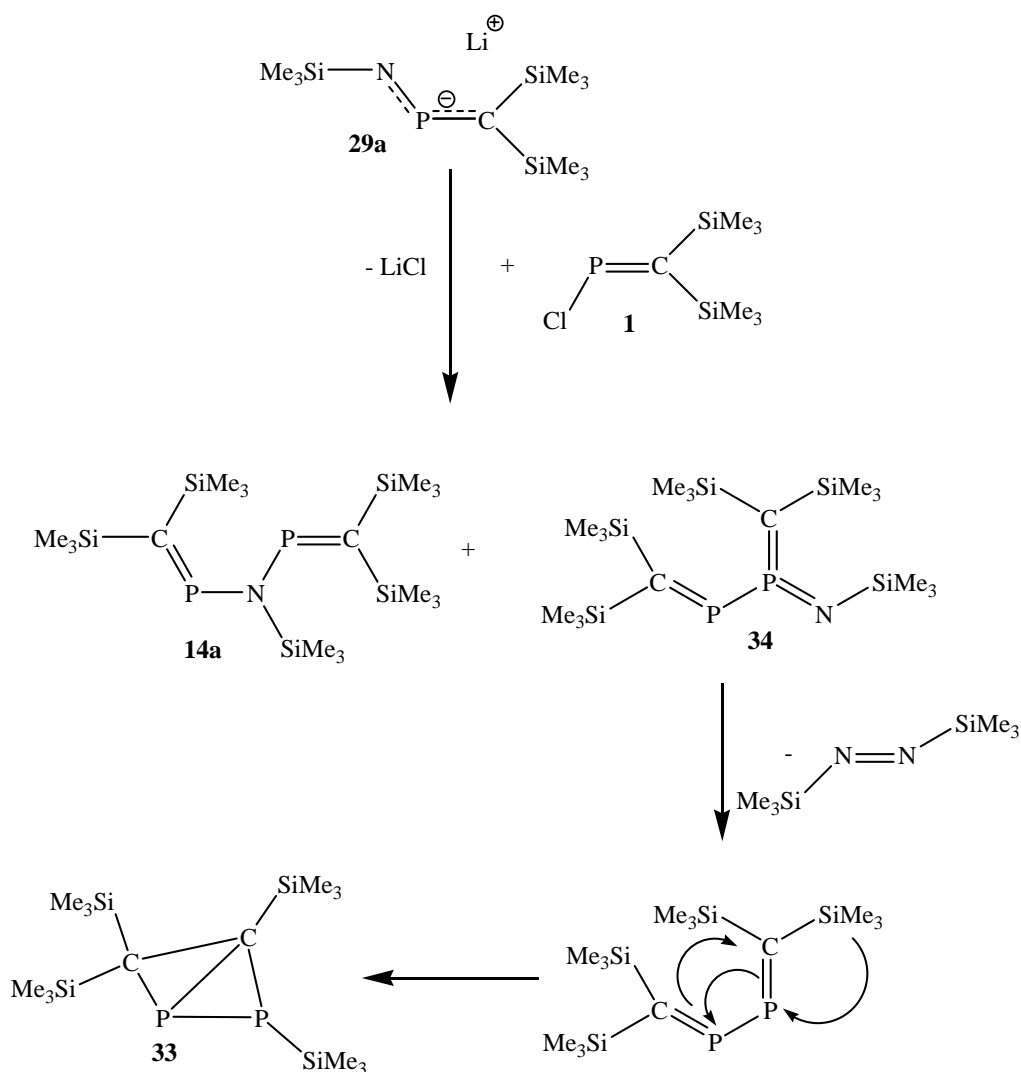


Schema 3.6.5. Umsetzung des Amidophosphaalkens **29a** mit Verbindung **1**.

Die Bildung des Bicyclus **33** deutet darauf hin, dass es sich um eine Konkurrenzreaktion handelt. Das zugegebene Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan **1** kann einerseits nukleophil am Stickstoffatom angreifen, was unter Lithiumchloridabspaltung zum stickstoffverbrückten Bis(phosphaalken) **14a** führt, andererseits kann Verbindung **1** auch nukleophil am Phosphoratom angreifen, wobei das Iminophosphaalkenmethylenphosphan **34** entsteht. Verbindung **34** reagiert unter Diazenverlust zu dem Bicyclus **33** weiter. Da sich in anderen Experimenten herausgestellt hat, dass das Iminophosphaalkenmethylenphosphan **34** thermisch

3. Diskussion der Ergebnisse

stabil ist, ist seine Zersetzung hier höchstwahrscheinlich auf eine vom Amidophosphaalken **29a** basen- oder elektronentransferkatalysierte Diazenabspaltung zurückzuführen.



Schema 3.6.6. Möglicher Bildungsweg von Verbindung **33**.

In einem zweiten Ansatz wurde die Reaktion hingegen nach zwei Stunden abgebrochen, danach beobachtete man die Entstehung des Bicyclus **33** nicht, stattdessen traten geringe Mengen anderer Nebenprodukte auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren folgende Signale zu beobachten:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 311.3 (I = 2.0); 346.6 (I = 1.9); 353.9 (I = 0.7); 363.3 (I = 12); 384.9 (I = 0.9)

Das Signal mit der höchsten Intensität entsprach dem stickstoffverbrückten Bis(phosphaalken) **14a** bei 363.3 ppm; darüber hinaus wurden die Verbindungen **1** (δ

[ppm]= 346.6)^[95], **5** (δ [ppm]= 384.9)^[59], **6** (δ [ppm]= 311.3)^[56] und **13** (δ [ppm]= 353.9)^[81] in geringeren Konzentration nachgewiesen. Da die gewünschte Verbindung **14a** als Hauptkomponente des Gemisches vorlag und die Nebenprodukte flüchtiger als Verbindung **14a** sind, wurde eine destillative Trennung des Gemisches versucht. Dabei wurde nur ein kleiner Anteil des Gemisches in zwei Fraktionen abdestilliert. Die Destillation wurde bei 140 °C und 10^{-7} mbar abgebrochen. Bemerkenswert war die Tatsache, dass Verbindung **14a** weder in der ersten Fraktion, noch in der zweiten nachzuweisen war.

Erste Fraktion (80 °C)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 310.1 (I= 12.0); 384.0 (I= 2.3); 404.8 (I= 2.1)

Zweite Fraktion (100 °C)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 309.9 (I= 12.0); 345.6 (I= 1.6); 367.2 (d, 145 Hz; I= 2.8); 383.8 (I= 5.1); 404.7 (I= 11.4)

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur blieb als Destillationsrückstand ein brauner Feststoff übrig. Der Feststoff wurde in Pentan aufgenommen und durch ³¹P-NMR spektroskopisch untersucht. Überraschenderweise war hier Verbindung **14a** auch nicht nachzuweisen. Stattdessen wurden folgende Signale beobachtet:

³¹P-NMR (C₆D₆, 400 MHz)

δ [ppm]= 66.1 (d, 146 Hz) 367.5 (d, 146 Hz)

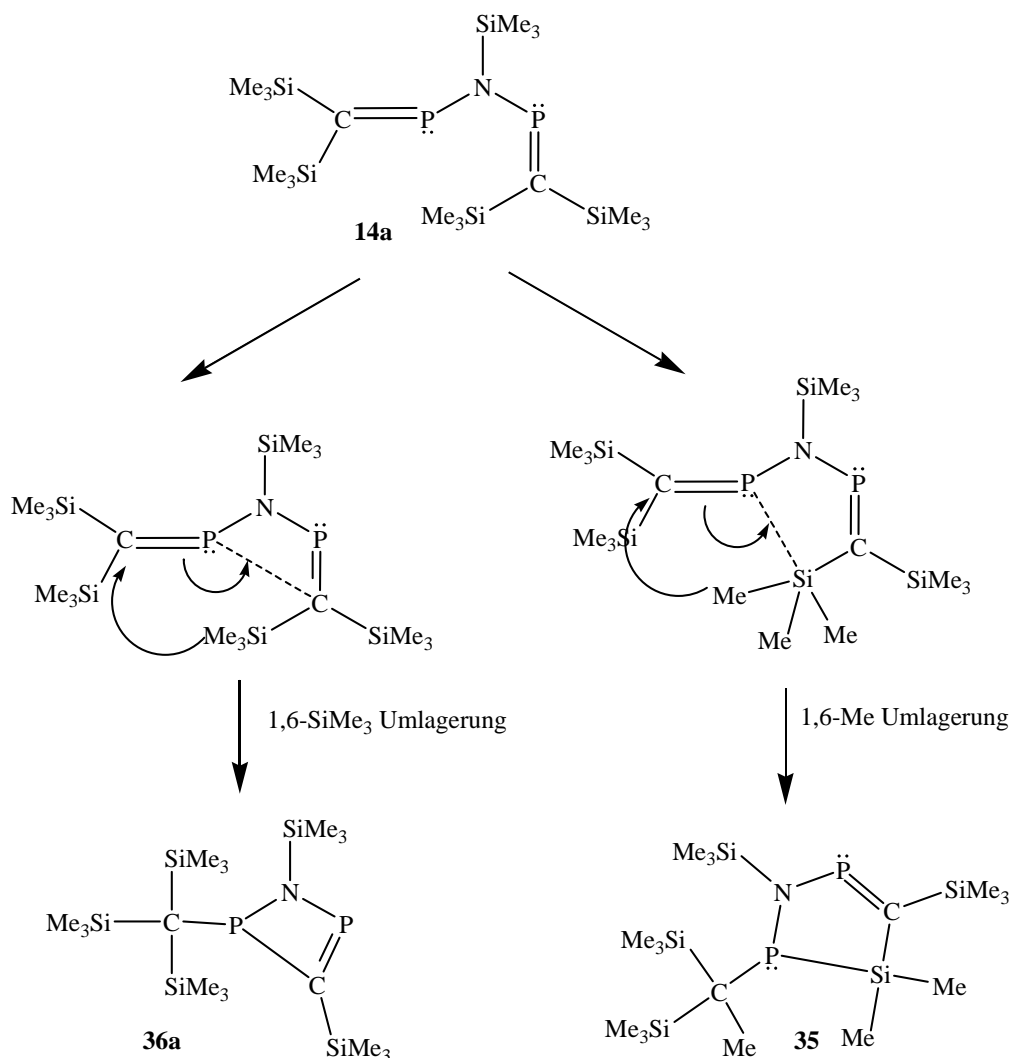
¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm]= 0.22 (SiCH₃); 0.27 (SiCH₃)

¹³C-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm]= 1.1 (SiCH₃); 1.4 (SiCH₃); 2.3 (SiCH₃); 3.2 (SiCH₃); 3.6 (SiCH₃); 186.1 (d, 96 Hz; PCSi)

Das Signal bei 66.1 ppm deutet auf ein $\sigma^3\lambda^5$ Phosphoratom hin. Das andere Signal hingegen liegt in dem üblichen Phosphaalken-Bereich. Die Kopplungskonstante beträgt 146 Hz, was sowohl der Kopplung in einer direkten P-P-Bindung als auch einer $^2J_{P,P}$ Kopplungskonstante entsprechen kann. Falls es sich um eine $^2J_{P,P}$ Kopplungskonstante handeln sollte, könnte das beobachtete Muster im ^{31}P -NMR-Spektrum eine von den abgebildeten cyclischen Verbindungen (siehe Schema 3.6.7) entsprechen. Verbindung **35** würde nach einer 1,3-Me-Umlagerung entstehen, während Verbindung **36a** nach einer 1,3- Me_3Si -Umlagerung gebildet würde. Anhand der relativ einfachen ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren (in denen kein quaternäres Kohlenstoff zu beobachten war), wurden beide Möglichkeiten allerdings ausgeschlossen.



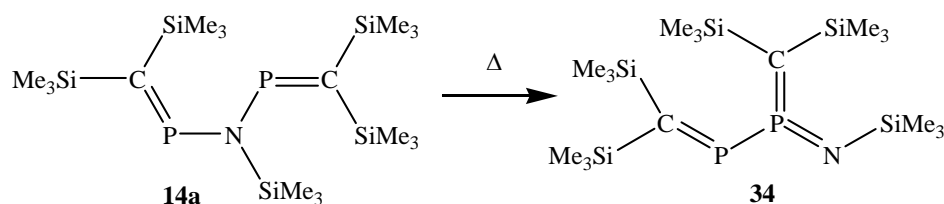
Schema 3.6.7 Möglicher Bildungsweg von Verbindungen **35** und **36a**.

Abgesehen von dem im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht bestimmbareren Methylenphosphorankohlenstoff (MAHNKE gab für das analoge

3. Diskussion der Ergebnisse

Methylenthioxophosphoran einen Wert von 150.7 ppm^[80] an), stimmten sowohl das ¹H-NMR Spektrum als auch das ¹³C-NMR-Spektrum mit dem erwarteten Spektrum für das Iminophosphaalkenmethylenphosphorans **34** überein.

Im Fall der Verbindung **34**, würde es sich um eine thermisch induzierte Umlagerung handeln die zur Oxidation von Phosphor (III) zu Phosphor (V) führt.



Schema 3.6.8 Thermische Belastung von Verbindung **14a**.

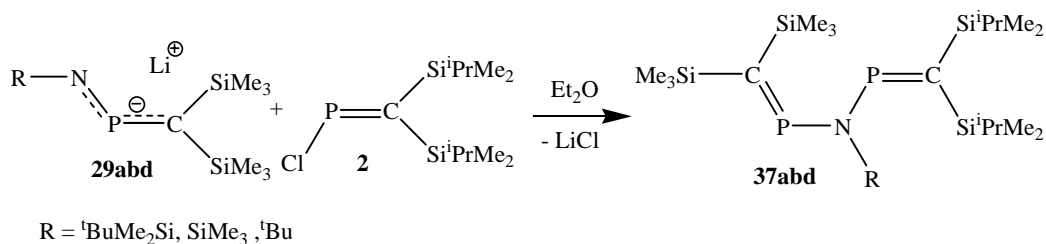
Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch mehrere Kreuzexperimente in Zusammenarbeit mit Dr. Bugnariu und Dipl. Chem. Birzoi durchgeführt. Bei diesen Kreuzexperimenten wurden verschiedene Lithiumamidophosphaalkene (frisch hergestellt aus der Metallierung des entsprechenden Aminophosphaalkens mit Lithiumdiisopropylamid) wie **29abd** mit dem sperrigeren P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)-methylen]phosphan **2** umgesetzt. Die ersten zwei Umsetzungen verliefen analog und lieferten wie erwartet die gewünschten Produkte **37a** bzw. **37d**. Beide Verbindungen zeigten im ³¹P-NMR-Spektrum das erwartete AB-System.

	δ [ppm]	$^2J_{P,P}$ [Hz]
Verbindung 37a	$\delta_A = 362.2$ $\delta_B = 365.5$	16
Verbindung 37d	$\delta_A = 361.3$ $\delta_B = 363.8$	20
Verbindung 37b	$\delta_A = 363.0$ $\delta_B = 365.3$	17

Tabelle 3.6.4 ³¹P-NMR Daten für **37abd**.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass weder die chemischen Verschiebungen noch die Kopplungskonstanten vom Rest am Stickstoffatom besonders beeinflusst werden. Dies

entspricht nicht den Beobachtungen bei den entsprechenden monosubstituierten Aminophosphaalkenen, bei denen Modifikationen der Reste am Stickstoffatom große Änderungen in den chemischen Verschiebungen verursachen^{[55-56][67]}.

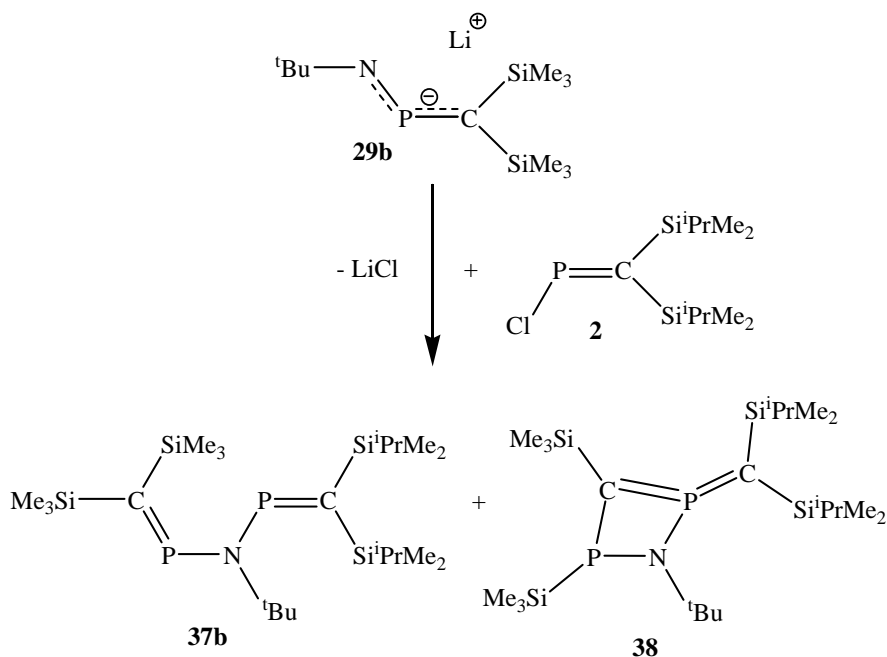


Schema 3.6.9 Überblick der durchgeführten gekreuzten Experimente.

Die Umsetzung des Amidophosphaalkens **29b** mit Verbindung **2** lieferte das gewünschte Produkt **37b** (Siehe Tabelle). Allerdings zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum die Bildung eines zweiten Produktes, das folgende Signale aufwies:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 7.7 (d, 78 Hz) 136.7 (d, 78 Hz)



Schema 3.6.10 Umsetzung von Amidophosphaalken **29b** mit Verbindung **2**.

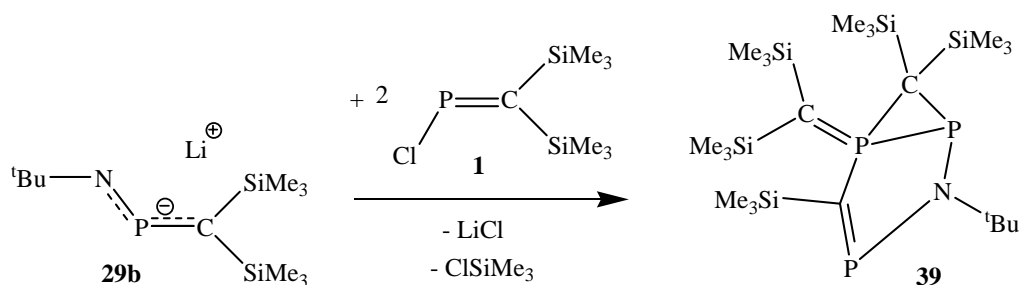
Nach der Umsetzung von Verbindung **29b** mit dem sperrigeren Chlorphosphaalken **2** entsteht das stickstoffverbrückte Bis(phosphaalken) **37b**. Es stellt sich die Frage, ob Verbindung **37b** zur Cyclisierung durch intramolekulare P-C-Verknüpfung unter Silylgruppenwanderung neigt, die zur Verbindung **38** führen. Im Gegensatz zu dem



63

Verbindungen geben könnte. Verbindung **38** könnte ebenfalls in einer Nebenreaktion aus **29b** und **2** entstehen.

Die 2:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit dem Amidophosphaalken **29b** in Tetraglyme führte unter Lithiumchloridabspaltung und Trimethylchlorsilan-Eliminierung zum Dreiring-Fünfring-Produkt **39**.



Schema 3.6.12 1:2- Umsetzung von Verbindung **29b** mit dem Chlorphosphaalken **1**.

Neben Verbindung **39** wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum Verbindung **6** (5%) und Verbindung **13** (3%) sowie überschüssiges Chlorphosphaalken **1** (3%) nachgewiesen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **39** zeigte ein ABX-System mit folgenden Resonanzen:

^{31}P -NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = -17.1 (1J = 175 Hz, 2J = 27 Hz); -24.3 (1J = 175 Hz, 2J = 31 Hz); 330.8 (pst, 28 Hz)

P_A und P_B zeigen mit 175 Hz eine Kopplungskonstante, welche mit den literaturbekannten Werten für eine „direkte“ P-P-Kopplung in einem Ringsystem übereinstimmt^[98]. Der X-Teil des Spektrums spaltet sich in ein Pseudotriplett, anstatt des erwarteten Dubletts von Dubletts, auf. Darüber hinaus ist das Auftreten eines Spektrums höherer Ordnung nicht auszuschließen.

Von Verbindung **39** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 3.6.2).

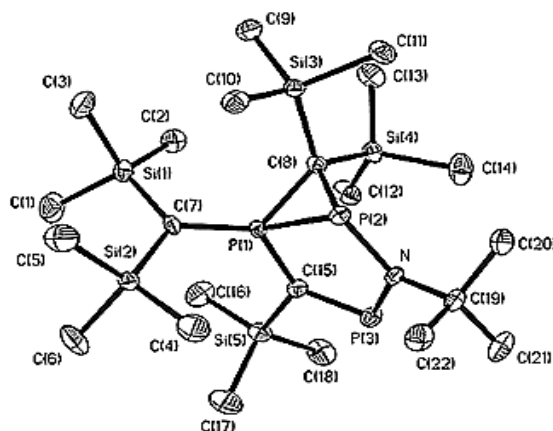


Abb 3.6.2 Röntgenstrukturanalyse von **39** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Verbindung **39** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für die P-P-Einfachbindungs­länge wird ein Wert von 2.1933(13) Å gefunden, der im typischen Bereich von P-P-Einfachbindungen liegt^[104]. Die zwei P-N-Einfachbindungs­längen sind sehr ähnlich (P(2)-N = 1.720(3) Å und P(3)-N = 1.694(3) Å) und sind im Einklang mit den üblichen Werten für P-N-Einfachbindungen^[119]. Der Unterschied von 0.026 Å zwischen beiden Abständen ist auf die P=C-Doppelbindung zurückzuführen. Der Einfluss der Phosphaalken-Einheit wird noch deutlicher beim Vergleich der P-C-Einfachbindungs­längen (P(1)-C(8) = 1.829(3) Å und P(2)-C(8) = 1.915(3) Å). Darüber hinaus ist der P(1)-C(15)-Abstand (P(1)-C(15) = 1.783(3) Å) deutlich kürzer als die P-C-Einfachbindungs­länge des dreigliedrigen Rings. Die zwei P=C-Doppelbindungsabstände zeigen auch sehr ähnliche Werte (das Ylid P(1)-C(7) = 1.688(3) Å und die (p-p)π P=C-Doppelbindung P(3)-C(15) = 1.679(3) Å), die im typischen Bereich von P=C-Doppelbindungen liegen^[80]. Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen den Winkeln C(15)-P1-C(8) (107.09(15) °) und N-P(2)-C(8) (109.39(15) °). Diese Neigung des dreigliedrigen Rings zur Seite des P(1)-Atoms ist auf eine Abstoßung der Silylgruppe (Si(4)) von der tert-Butylgruppe (C(19)) am Stickstoff zurückzuführen.

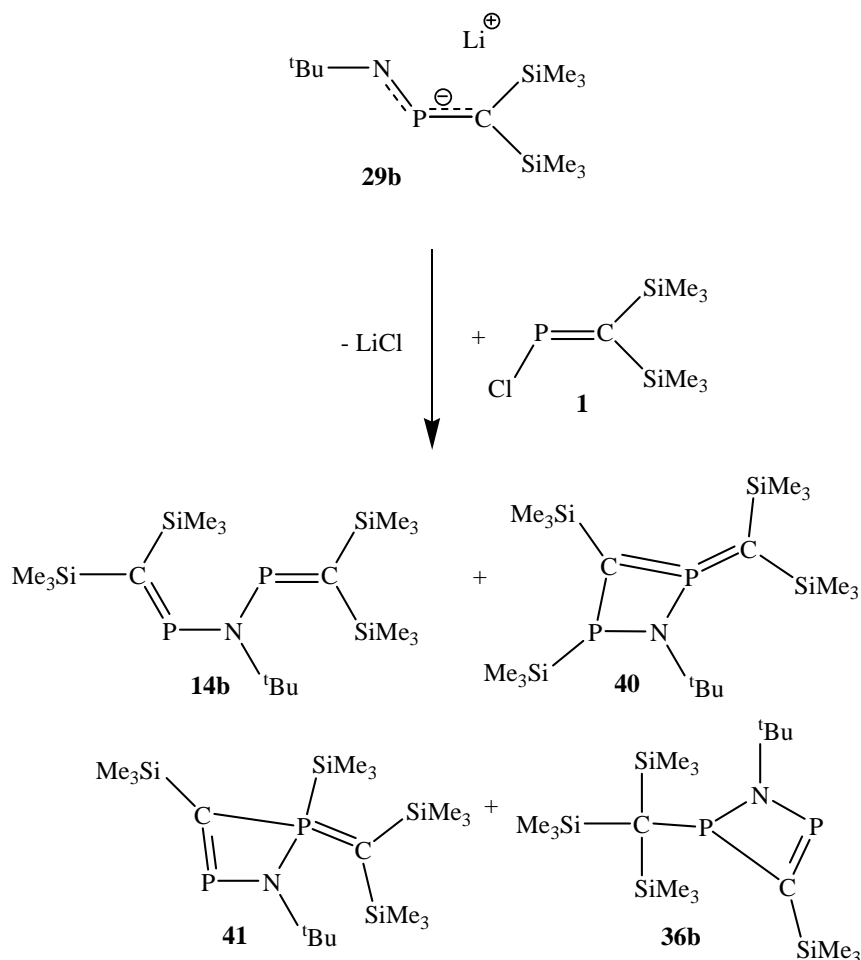
Um die Bildung von Verbindung **39** begreifen zu können, sollte man die Ergebnisse der 1:1- Umsetzung von Verbindung **1** mit dem Lithiumamidophosphaalken **29b** sorgfältig bewerten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte folgende Resonanzen:

δ [ppm] = 7.5 (d, 76 Hz) 135.2 (d, 76 Hz) (Verbindung **40**)

38.5 (d, 107 Hz) 351.9 (d, 107 Hz) (Verbindung **36b**)

55.1 (d, 9 Hz) 358.4 (d, 9 Hz) (Verbindung **41**)

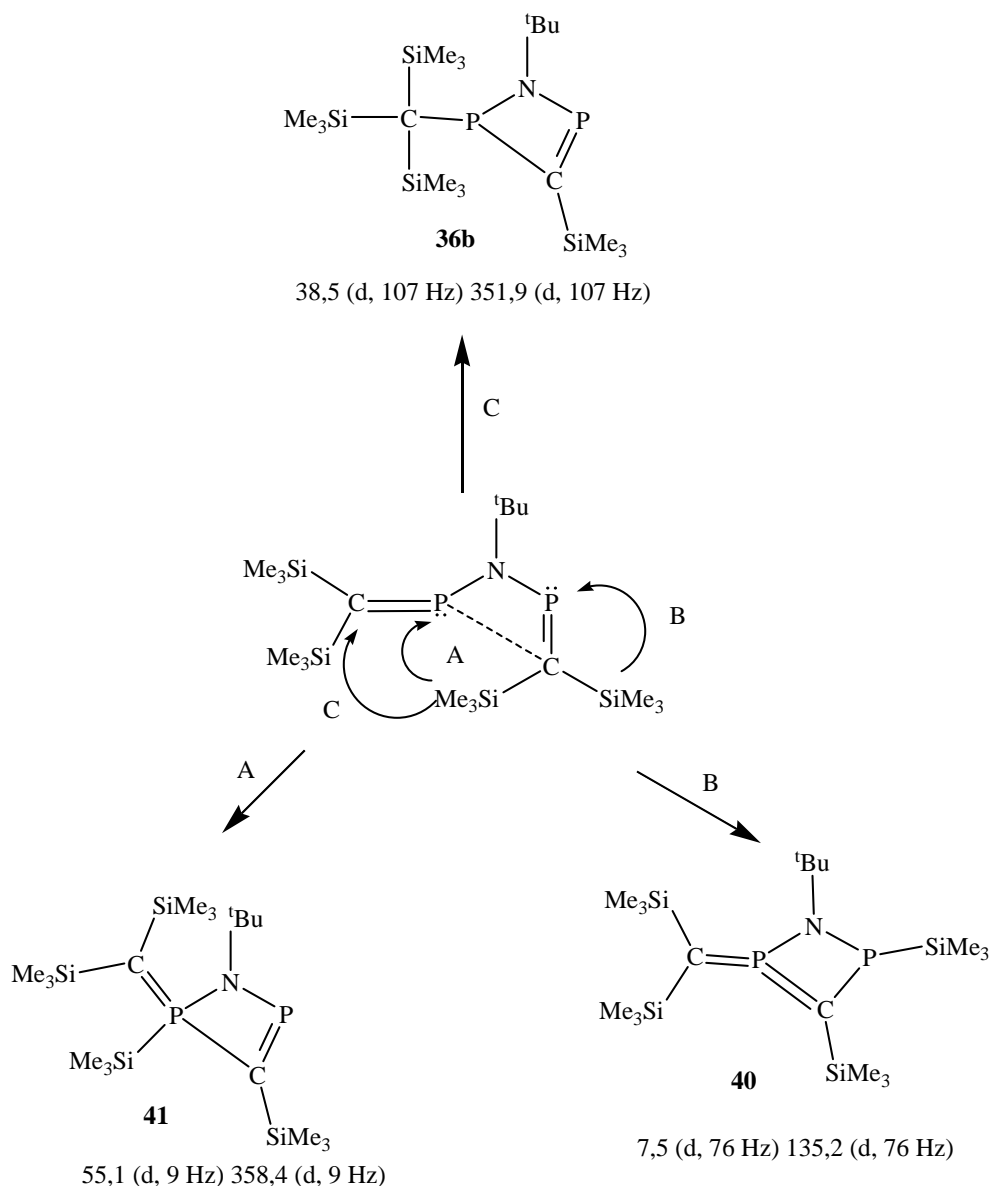
361.5 (Verbindung **14b**)



Schema 3.6.13 Umsetzung von Verbindung **29b** mit dem Chlorphosphaalken **1**.

Die Bildung der Zielverbindung **14b** wird bei der ^{31}P -NMR-Kontrolle anhand der Resonanz bei 361.5 ppm nachgewiesen. Das stickstoffverbrückte Bis(phosphaalken) **14b** kann unter Gruppenwanderung weiterreagieren. Bei Verbindung **14b** gibt es drei verschiedene Atome, zu denen die Silylgruppe bei der cyclisierende P-C-Verknüpfung wandern kann. Falls die Trimethylsilylgruppe zum benachbarten Phosphoratom wandert, handelt es sich um eine 1,2-SiMe₃-Umlagerung. Wandert die SiMe₃-Gruppe

hingegen zum weiter entfernten Phosphoratom, handelt es sich um eine 1,4-SiMe₃-Umlagerung. Die 1,2-SiMe₃-Umlagerung führt zu Verbindung **40**, während die 1,4-SiMe₃-Umlagerung die Verbindung **41** liefert. Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass die Trimethylsilylgruppe zum Kohlenstoffatom wandert, wobei sich Verbindung **36b** bildet.

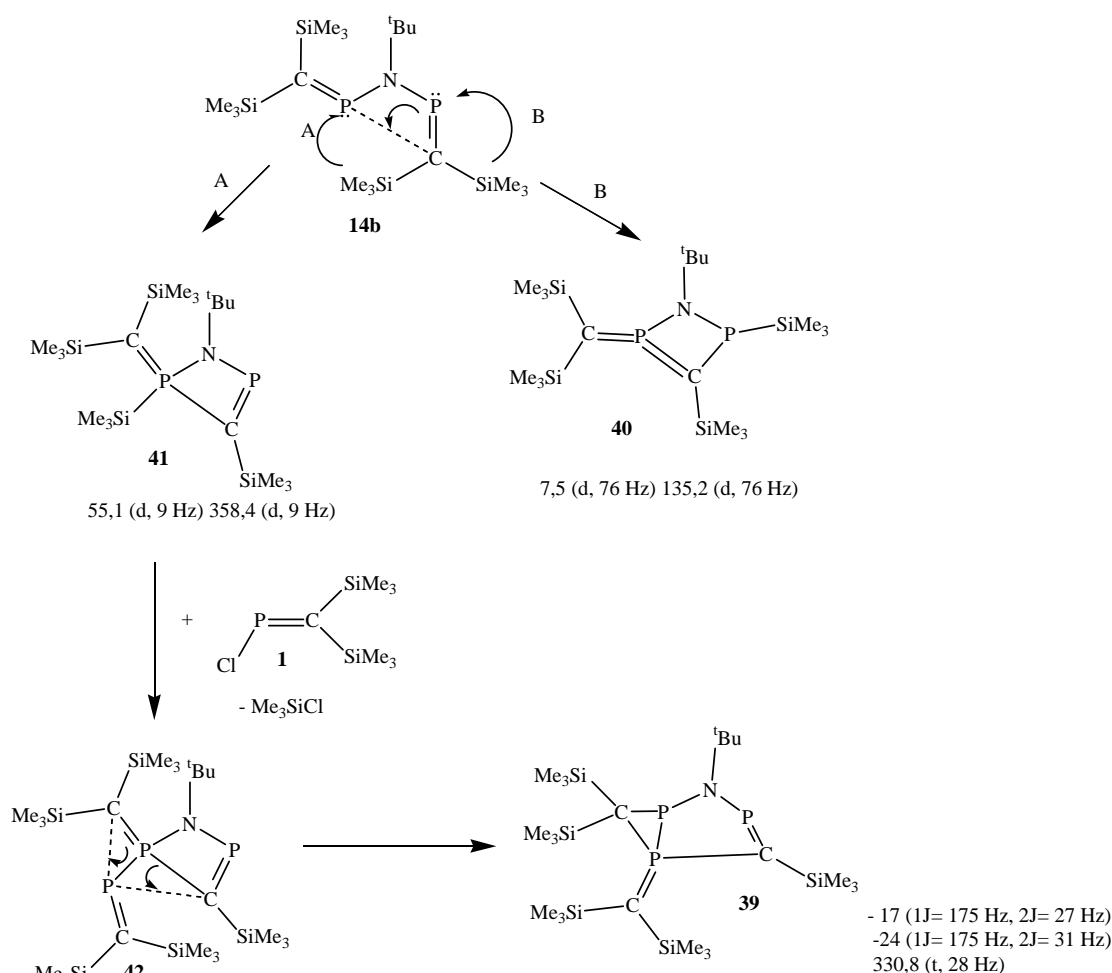


Schema 3.6.14 Möglicher Bildungsweg der Verbindungen **36b**, **40** und **41**.

Da sich in anderen Experimenten herausgestellt hat, dass die Verbindung **14b** in saurem Milieu stabil ist (siehe Kapitel 3.2), sind die hier beobachtete Umlagerungen höchstwahrscheinlich vom Amidophosphaalken **29b** basenkatalysiert. Eine andere Möglichkeit für die Entstehung der Verbindungen **36b**, **40** und **41** ist eine in situ

Konkurrenzreaktion zur Bildung von **14b** anstatt der Umlagerung von Verbindung **14b**.

Mit dem Gemisch wurde ein NMR-Versuch durchgeführt, indem das Chlorphosphaalken **1** dazugegeben wurde. ^{31}P -NMR-Kontrolle zeigte die Bildung von Verbindung **39** auf Kosten der Verbindung **41**. Das Chlorphosphaalken **1** reagiert unter Trimethylchlorsilanabspaltung mit Verbindung **41**, wobei das instabile Zwischenprodukt **42** entsteht. Die Verbindung **42** lagert sich zum Dreiring/Fünfring-Bicyklus **39** um. (Siehe Schema 3.6.15).



Schema 3.6.15 Möglicher Bildungsweg von Verbindung **39**.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Deprotonierung von NH-Aminophosphaalkenen mit Lithiumdiisopropylamid und anschließender Zugabe von einem weiteren Äquivalent des Chlorphosphaalkens (**1** oder **2**) sich als ein geeigneter Syntheseweg zu stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) erwies. Allerdings weisen die gewünschten stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkene) eine sehr hohe Reaktivität

3. Diskussion der Ergebnisse

auf, die zu Folgereaktionen wie SiMe_3 -Umlagerungen oder P-N-P/P-P=N Umlagerungen führt.

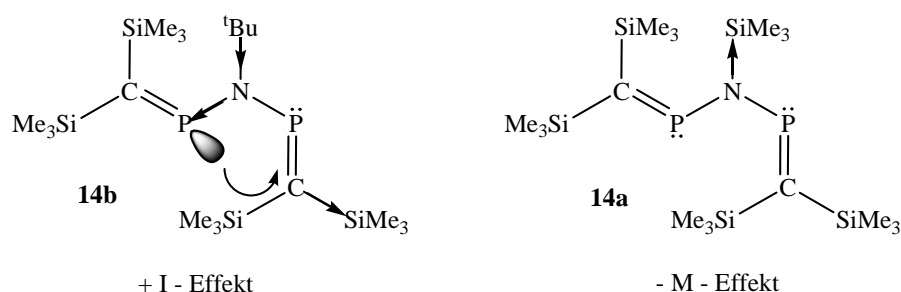
In der folgenden Tabelle werden die beobachteten Ergebnisse (^{31}P -NMR-Verschiebungen in ppm) für die Umsetzungen von verschiedenen Amidophosphaalkenen (Verbindungen **29abd**) mit den Chlorphosphaalkenen **1** bzw. **2** zusammengefasst.

	+ Verbindung 1	+ Verbindung 2
Verb. 29d	362.1 (14d)	361.3; 363.8 (dd, 20 Hz) (37d)
Verb. 29a	363.4 (14a) -161.6; - 119.1 (dd, 241 Hz) (33)	362.2; 365.5 (dd, 16 Hz) (37a)
Verb. 29a (mit thermischer Belastung)	66.1; 367.5 (dd, 146 Hz) (34)	
Verb. 29b	7.5; 135.2 (dd, 76 Hz) (40) 38.5; 351.9 (dd, 107 Hz) (36b) 55.1; 358.4 (dd, 9Hz) (41) 361.5 (14b)	7.7; 136.7 (dd, 78 Hz) (38) 363.0; 365.3 (dd, 17 Hz) (37b)

Tabelle 3.6.5 Überblick über die beobachteten Ergebnisse
(^{31}P -NMR-Verschiebungen in ppm und entstandene Produkte im Fettdruck)
bei den Umsetzungen von **29abd** mit den Chlorphosphaalkenen **1** oder **2**.

Auffällig bei den aufgelisteten Ergebnissen ist zunächst die höhere Stabilität der Verbindungen mit dem sperrigeren Rest (tert-Butyldimethylsilyl) am Stickstoffatom (Verbindungen **14d** und **37d**). Andererseits neigt das symmetrische stickstoffverbrückte Bis(phosphaalken) **14a** zu P-N-P/P-P=N Umlagerungen, die zum Iminophosphaalkenmethylenphosphoran **34** führt. Diese P-N-P/P-P=N Umlagerungen wurden nicht beobachtet bei den unsymmetrischen stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) (Verbindungen **37abd**), die eine höhere Stabilität im Vergleich zu den analogen symmetrischen Verbindungen (**14abd**) aufweisen.

Vergleicht man hingegen die Verbindungen **14a** und **14b** miteinander, so stellt sich die Frage warum bei Verbindung **14a** im Gegensatz zur Verbindung **14b** keine SiMe_3 -Umlagerung, die zu den cyclischen Verbindungen (**36b**, **40** und **41**) führt, stattfindet. Anhand der beobachteten Ergebnisse kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Silizium-Effekt^[88] eine sehr wichtige Rolle bei der Beständigkeit der beiden Verbindungen spielt. Als Ursache für diesen Reaktivitätsunterschied ist die unterschiedliche elektronische Wirkung der Substituenten durch induktive und mesomere Effekte sowohl am Stickstoff als auch am Phosphor anzusehen. Bei Verbindung **14b** bewirkt die tert-Butylgruppe (+I-Effekt) eine Erhöhung der negativen Partialladung des Stickstoffs. Das Stickstoffatom überträgt diese negative Partialladung wiederum zum Phosphoratom, das durch das freie Elektronenpaar das Methylenkohlenstoffatom der anderen Phosphaalkeneinheit negativ polarisiert. Das freie Elektronenpaar des Phosphors verursacht eine Schwächung der C-Si-Bindung die die Trimethylsilylumlagerungen ermöglicht. Bei Verbindung **14a** bewirkt die Trimethylsilylgruppe (-M-Effekt) das Gegenteil, d.h. das freie Elektronenpaar des Phosphors wird von Stickstoff angezogen, wodurch die Nukleophilität des freien Elektronenpaares sinkt, was die Silylwanderung verhindert.



Schema 3.6.16 Vergleich zwischen den Verbindungen **14b** (+ I – Effekt) und **14a** (- M – Effekt).

Eine weitere wichtige Beobachtung ist die Tatsache, dass die gekreuzten Umsetzungen viel selektiver verlaufen als die Umsetzungen mit dem Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1**. Darüber hinaus sind die unsymmetrischen Produkte auf Grund des sterischen Anspruchs der Silylgruppen viel stabiler als die analogen symmetrischen Verbindungen. Dies lässt sich im Falle der Verbindung **37b** belegen. Der sterische Anspruch der Isopropyldimethylsilylgruppen hat zwei Folgen:

- Die Isopropyldimethylsilylgruppen wandern nicht.
- Sie verhindern eine 1,4- SiMe_3 -Umlagerung an das benachbarte Phosphoratom.

Diese besondere Stabilität, die die Isopropyldimethylsilylgruppen bei Phosphaalkenverbindungen verursachen^[54], wurde von R. BIRZOI im Arbeitskreis DU MONT für die Synthese des Di[bis(dimethyl*isopropyl*silyl)methylenphosphanyl]-trimethylsilyl-amins genutzt^[69].

3.7 Reaktivität der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Reaktivität der durch Metallierung mit LDA hergestellten Amidophosphaalkene gegenüber Elementhalogeniden und Chalkogenen untersucht. Durch Lithiumhalogenidabspaltung stellen die 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen ein enormes Synthesepotenzial dar. In folgenden Abschnitten werden Umsetzungen von Verbindungen **29a** und **29b** mit verschiedenen Reaktionspartnern vorgestellt. Die durchgeführten Umsetzungen können in folgende Gruppen aufgeteilt werden:

Umsetzungen mit Kronenethern.

Umsetzungen mit Trialkylelementchloriden der Gruppe 14.

Umsetzungen mit Alkylchloriden.

Umsetzungen mit Diorganylchlorphosphinen.

Umsetzungen mit Übergangmetall-Komplexen.

Umsetzungen mit Chalkogenen.

Im Arbeitskreis DU MONT wurden von R. BIRZOI einige Umsetzungen mit dem sperrigeren Lithium-tert-butyl-amido[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan durchgeführt^[69]. Die Arbeit von R. BIRZOI wurde parallel zu der vorliegenden durchgeführt, und durch zahlreiche Diskussionen, Informationsaustausch und Anregungen wurden die Ergebnisse miteinander verglichen, wobei wichtige Informationen über den Einfluss der sperrigeren Reste am Kohlenstoff erworben wurden.

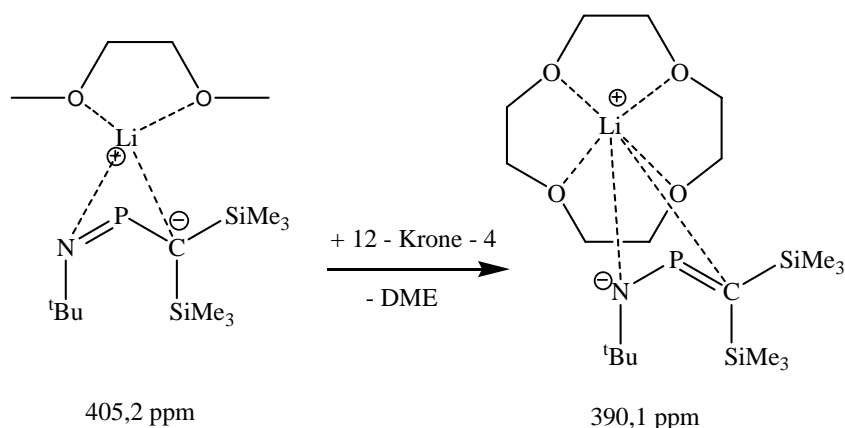
Zusätzlich wurden durch NYULSZI und BENKO einige theoretische Berechnungen an 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen durchgeführt.

3.7.1 Umsetzungen mit einem Kronenether

Durch den Einsatz von makrocyclischen Polyethern, wie z. B. 12-Krone-4^[106-108], 15-Krone-5^[109] und 18-Krone-6^[110-111] gelang in den letzten Jahren die Synthese und Kristallstrukturaufklärung von Alkalimetallorganyl-Komplexen (Li, Na und K), in

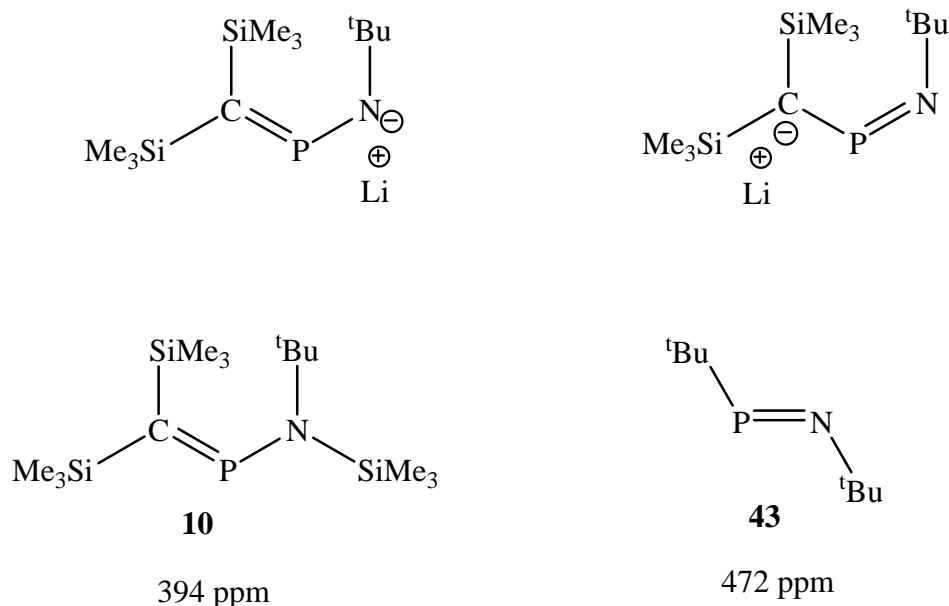
denen entweder monomere Kontaktionenpaare, solvensseparierte Ionenpaare mit „nackten“ Carbanionen oder komplexe sandwichartige Metallocen-Anionen vorlagen.

Versuche, die 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen durch Verdrängung des koordinierenden Lösungsmittels mit dem Polyether 12-Krone-4 zu kristallisieren, gelangen allerdings nicht. Das Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** (hergestellt aus 0.5 g **3** und 1 ml 2 M LDA in DME) wurde bei -40°C mit der stöchiometrischen Menge des 12-Krone-4 umgesetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch ^{31}P -NMR spektroskopisch untersucht, wobei ein einziges Resonanzsignal beobachtet wurde, das sich bei 390.1 ppm befand. Die Verdrängung des Diethylenglycoldimethylethers (DME) durch den 12-Krone-4 verursacht eine Hochfeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, die 15 ppm beträgt (das in DME hergestellte Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** weist eine Verschiebung in ^{31}P -NMR von 405.2 ppm auf).



Schema 3.7.1. Umsetzung von Verbindung **29b** mit 12 - Krone - 4.

Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Pentan überschichtet. Die Versuche, das Salz zu kristallisieren, blieben erfolglos. Trotzdem kann man aus der durchgeführten Umsetzung wichtige Informationen über die Natur des Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **29b** gewinnen. Um die Hochfeldverschiebung besser zu verstehen, erweist sich der Vergleich zwischen den ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **10** und **43** als recht hilfreich. Das Aminophosphaalken **10** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 394 ppm^[57], während das Iminophosphan **43** bei 472 ppm erscheint^[99].



Schema 3.7.2. Vergleich zwischen Aminophosphaalken und Iminophosphan.

Dieses Verhalten im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich auf das 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion übertragen. Demzufolge wird bei einer Erhöhung des „N=P-Charakters“ des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions eine Tieffeldverschiebung erwartet. Erhöht das 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion hingegen seinen „P=C-Charakter“, wird eine Hochfeldverschiebung zu beobachten sein.

In Falle der Umsetzung mit 12-Krone-4 beträgt die beobachtete Hochfeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum 15 ppm. Diese Hochfeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum entspricht empirisch einer Erhöhung des „P=C-Charakters“ des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions.

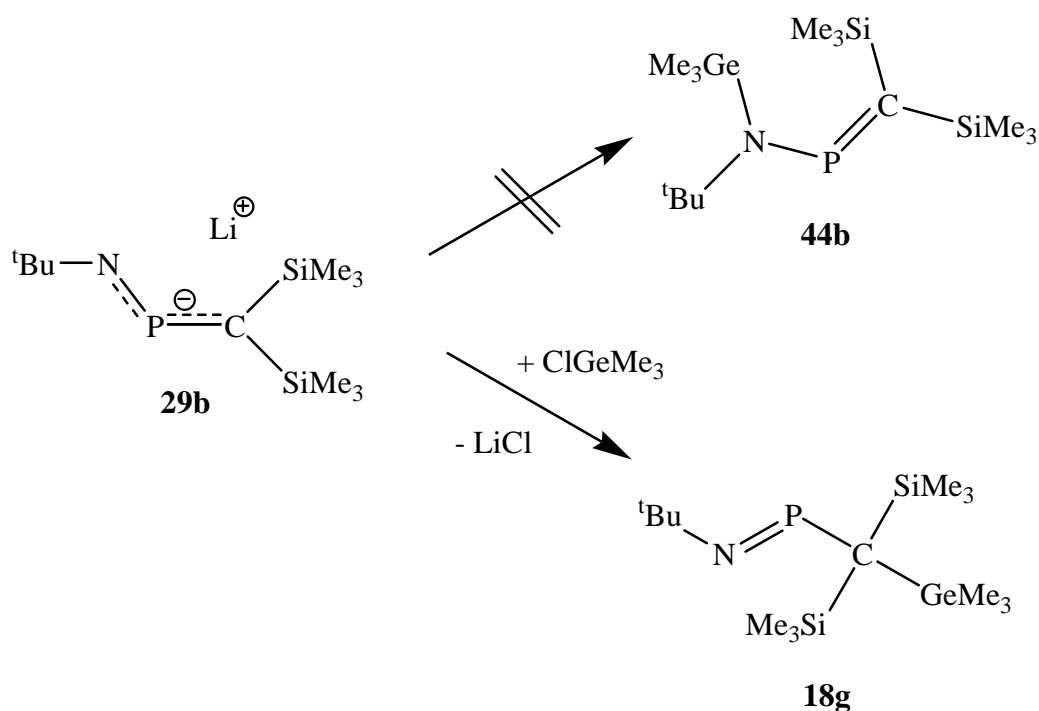
3.7.2 Umsetzungen mit Trialkylelementchloriden der Gruppe 14

Als nächstes wurde die Reaktivität der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen **29b** und **29a** gegenüber Trialkylelementchloriden der Gruppe 14 untersucht. Unter den verwendeten Trialkylelementchloriden der Gruppe 14 befanden sich folgende Reagenzien:

Trimethylchlorstannan,
 Trimethylchlorgerman,
 Trimethylchlorsilan,
 Chlorisopropyldimethylsilan,

Chlordimethyl(phenyl)silan und
Chlor-tert-butylidimethylsilan.

Die Umsetzungen von Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** mit Trimethylchlorstannan und mit Trimethylchlorgerman in DME verliefen analog und lieferten selektiv das entsprechende Iminophosphan **18f** (bzw. **18g**). Die im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Resonanzen sind im Einklang mit den in der Literatur berichteten Werten für ähnliche Iminophosphane (z. B. Verbindung **43** erscheint im ^{31}P -NMR bei 472 ppm^[99]). Augenfällig ist die laut ^{31}P -NMR-Spektrum hohe Selektivität der Umsetzungen. Obgleich die theoretischen Berechnungen in Falle der Umsetzung mit Trimethylchlorgerman (die Umsetzung mit Trimethylchlorstannan wurde nicht berechnet) einen nuklephilen Angriff des Stickstoffs an der Germylgruppe für wahrscheinlicher hält, wurde keine *N*-Funktionalisierung beobachtet. Der Unterschied zwischen den relativen Energien von beiden möglichen Produkten **44b** und **18g**, beträgt lediglich 5 kcal mol⁻¹ (Verbindung **44b** ist stabiler). Darüber hinaus sind GeMe₃-Wanderungen in dem Heteroallylsystem laut theoretischer Berechnungen nicht auszuschließen.



Schema 3.7.3. Umsetzung von Verbindung **29b** mit Trimethylchlorgerman.

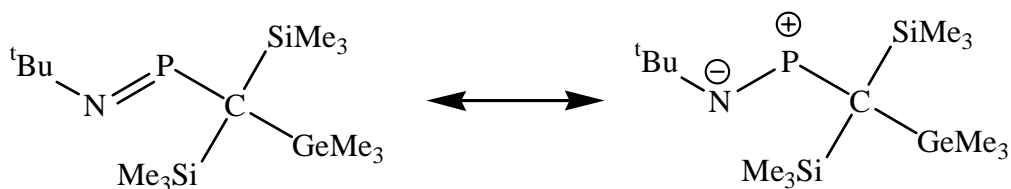
Sowohl die gemessenen ^1H -NMR-Spektren als auch die ^{13}C -NMR-Spektren von **18g** sind in Einklang mit den für solchen Verbindungen literaturbekannten Daten^[99]. Die Trimethylsilylgruppen erscheinen im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei einer Resonanzlage von $\delta = -1$ ppm als ein Dublett aufgespalten, mit einer $^2J_{\text{Si,P}}$ -Kopplungskonstante von 4 Hz. Sowohl die Verschiebung als auch die Kopplungskonstante stimmen mit den in der Literatur für vergleichbare Iminophosphane angegebenen Werten überein.^[112]

Anders als für resonanzstabilisierte Amino(imino)phosphane vom Allyl-Anion-Typ (A)^[113] ist für P-alkylierte Iminophosphane (B) ein hochpolares $p\pi$ -Bindungssystem zu erwarten, dessen Existenz von Niecke et al. 1981 durch die Synthese des tert-Butylimino-tert-butylphosphans **43** nachgewiesen wurde^[99].



Schema 3.7.4 Amino(imino)phosphane (A) und P-alkylierte Iminophosphane (B).

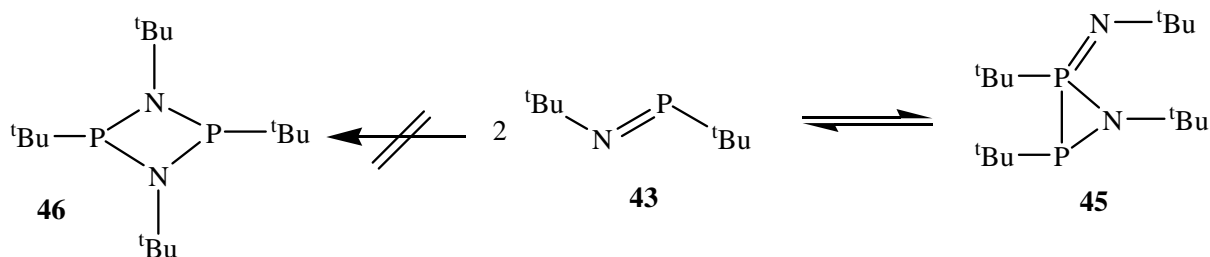
Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehört das Iminophosphan **43**. Das ^{31}P -NMR-Signal von **18g** ($\delta = 489.2$ ppm) zeigt eine drastische Entschirmung des Phosphors gegenüber dem in Iminophosphanen vom Typ (A) an ($\delta = 290 - 330$ ppm^[113-114]), was auf erhebliche Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur im Grundzustand zurückzuführen ist. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen von Cowley et al., die für das Phosphenium-Ion $[\text{tBu-P-NMe}_2]^+$ eine noch größere Entschirmung von zweifach koordiniertem Phosphor beobachteten ($\delta = 512$ ppm gegen $\delta = 472$ ppm bei der entsprechenden neutralen Verbindung **43**)^[115].



Schema 3.7.5. Mögliche Strukturen für Verbindung **18g**.

Niecke et al. berichteten im Jahr 1981, dass das analoge Iminophosphan **43** über 0°C innerhalb einiger Minuten unter $[2+1]$ -Cycloaddition zum $1,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Azadi-

phosphiridin **45** dimerisiert. Die thermodynamisch begünstigte [2 + 2]- Cycloaddition^[116] zum 1,3,2λ³,4λ³-Diazadiphosphetidin **46** wurde bei Niecke nicht beobachtet^[99].

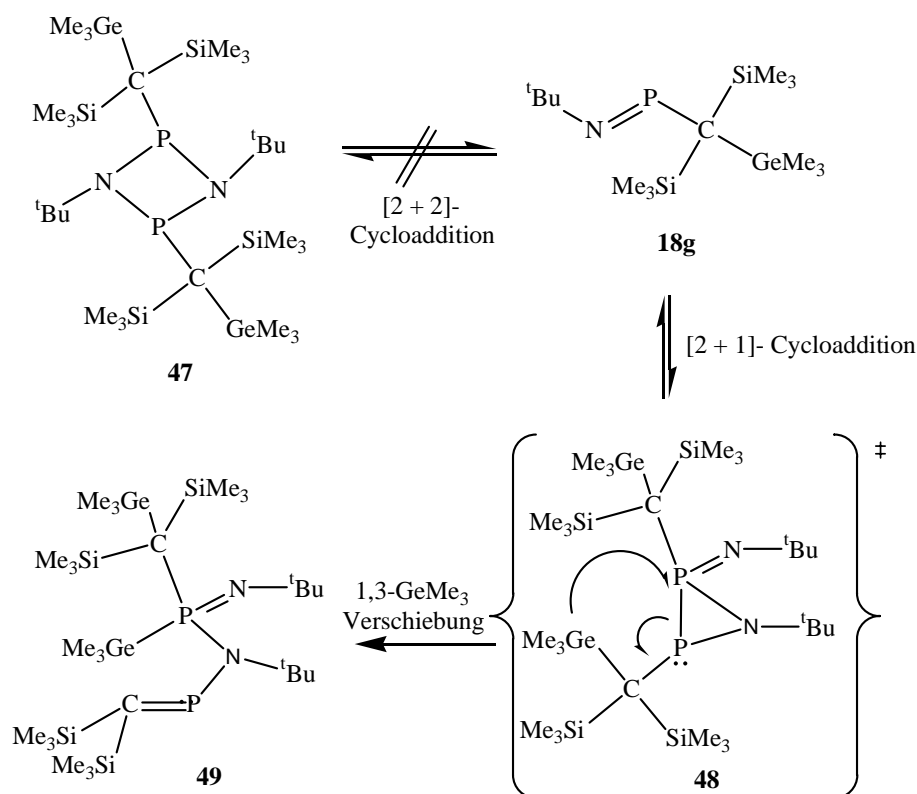


Schema 3.7.6. Dimerisierung von **43** nach Niecke et al.^[99].

Verbindung **45** zeigte im ³¹P-NMR-Spektrum das erwartete AX-System mit zwei Gruppen von Signalen bei – 43.2 ppm (λ³-Phosphoratom) und 28.2 ppm (λ⁵-Phosphoratom) mit einer Kopplungskonstante von 226 Hz^[99], während Verbindung **46** eine Resonanz bei δ = 191.2 ppm aufwies^[117].

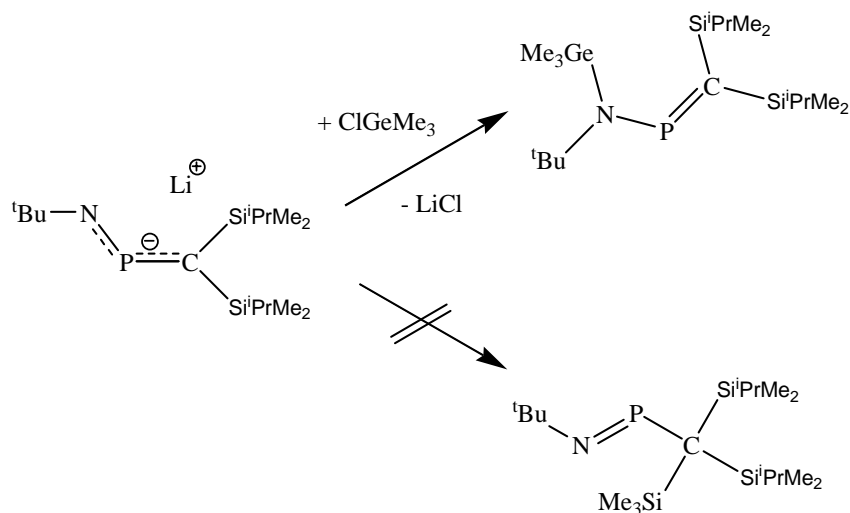
Anhand dieser Beobachtungen von Niecke et al. erhob sich die Frage, ob Verbindung **18g** ähnliche Dimerisierungen unterläuft. Verbindung **18g** ist ein braunes Öl. Nach einem Monat bei – 20 °C wurde keine Kristallisation beobachtet. Im ³¹P-NMR-Spektrum war jedoch unverändert die Resonanz bei 489 ppm zu beobachten. Anschließend wurde das Öl eine Woche bei Raumtemperatur gelagert und erneut ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei neben der Resonanz bei 489 ppm neue Signale zu beobachten waren. Bemerkenswert war die Entstehung einer Gruppe von Signalen bei 20.3 ppm und bei 377.1 ppm zentriert. Die zwei Signale waren als Dublett aufgespalten mit einer Kopplungskonstante von 23 Hz. Sowohl die chemische Verschiebung bei 377.1 ppm als auch die kleine Kopplungskonstante von 23 Hz schließen die Anwesenheit des 1,2λ³,3λ⁵-Azadiphosphiridins **48** aus. Das Signal bei 20.3 ppm ist im Einklang mit der von Niecke beobachteten Resonanz für das λ⁵-Phosphoratom in Verbindung **45**^[99]. Was im Falle der Dimerisierung von Verbindung **18g** allerdings nicht auftritt, ist die entsprechende Hochfeld-Verschiebung des λ³-Phosphoratoms bei – 43.2 ppm. Dies ist möglicherweise auf eine Öffnung des dreigliedrigen Rings beim 1,2λ³,3λ⁵-Azadiphosphiridin **48** zurückzuführen. Anstatt des zu erwarteten Signals bei – 43.2 ppm ist die erheblich tieffeld-verschobene Resonanz bei 377.1 ppm zu beobachten, was im typischen Phosphaalkenbereich liegt^[56-58]. Darüber hinaus entspricht die kleine Kopplungskonstante von 23 Hz

eindeutig keiner $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante mehr sondern einer $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante^[118]. Anhand dieser Beobachtungen kann man vorschlagen, dass es sich möglicherweise um Verbindung **49** handelt. Höchstwahrscheinlich findet die [2 + 1]-Cycloaddition zum 1,2λ³,3λ⁵-Azadiphosphiridins **48** statt, Verbindung **48** reagiert allerdings unter 1,3-GeMe₃-Umlagerung zur Verbindung **49** weiter.



Schema 3.7.7. Möglicher Bildungsweg von Verbindung **49**.

Im Arbeitskreis DU MONT wurde von R. BIRZOI die Reaktivität des sperrigeren Lithium-tert-butyl-amido[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphans gegenüber Trimethylchlorgerman untersucht^[71]. Auf diese Weise ist es möglich, die Rolle von sperrigeren Resten am Kohlenstoff zu untersuchen. Die Umsetzung von Lithium-tert-butyl-amido[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan mit Trimethylchlorgerman lieferte selektiv das *N*-germylierte Aminophosphaalken.

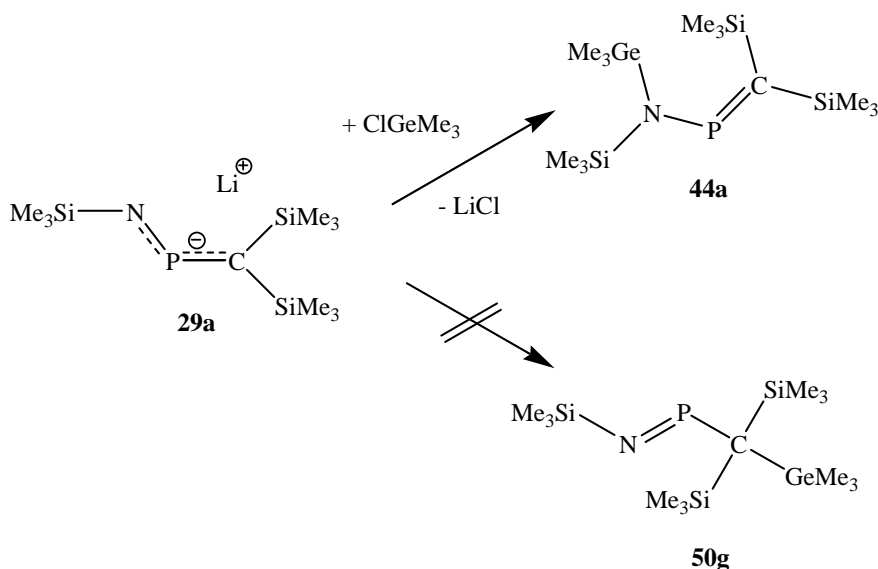


Schema 3.7.8. Einfluss des sterischen Anspruchs in der Reaktivität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions gegenüber Trimethylchlorgerman.^[71]

Das Einführen von sperrigen Resten am Siliziumatom reicht aus, um die C-Nukleophilie des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions so zu senken, dass nur noch N-Funktionalisierung stattfindet^[71]. Anhand dieser Ergebnisse kann man sagen, dass man die Reaktivität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions durch Änderung des sterischen Anspruchs der Substituenten steuern kann.

Als nächstes wurde die Rolle der Reste am Stickstoff des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions bei der Umsetzung mit Trimethylchlorgerman untersucht. Dabei erwies sich die Verwendung des Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphans **29a** als interessante Alternative zur Verbindung **29b**. Die Umsetzung von Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** mit Trimethylchlorgerman in Tetrahydrofuran verlief anderes als die bereits beschriebene Umsetzung von Verbindung **29b** mit Trimethylchlorgerman. Der Ersatz der tert-Butylgruppe am Stickstoffatom gegen die stärker elektronziehende Trimethylsilylgruppe erwies sich als entscheidend für den Reaktionsverlauf. Anhand des gemessenen ³¹P-NMR-Spektrums entstand im Gegensatz zur Umsetzung von **29b** kein Iminophosphan **50g** sondern das germylsubstituierte Aminophosphaalken **44a**. Sowohl die beobachtete Resonanz im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 393.6$ ppm) als auch die gemessenen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigten die Bildung der Verbindung **44a**. Bemerkenswert ist im ¹³C-NMR-Spektrum die extrem tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta = 186.1$ ppm (d, 96 Hz). Das Signal war als Dublett aufgespalten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{C,P} = 96$ Hz. Sowohl die

Resonanzlage des Signals als auch die Kopplungskonstante liegen im typischen Bereich für Methylenkohlenstoffatome in Phosphaalkenen^[119].

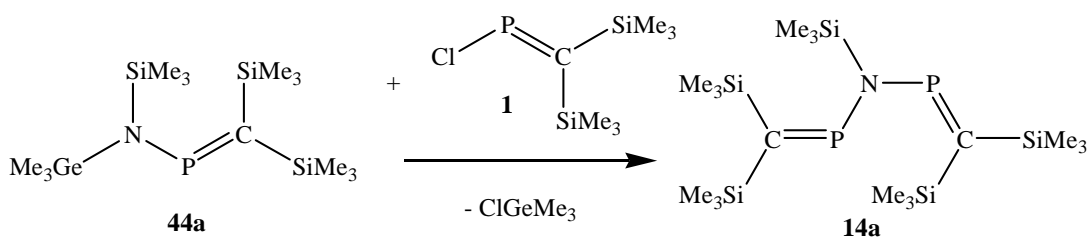


Schema 3.7.9. Umsetzung von Verbindung **29a** mit Trimethylchlorgerman.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum war auch ein zweites Signal mit geringer Intensität bei 404 ppm zu beobachten. Die Natur dieses Nebenprodukts blieb ungeklärt. Das analoge Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **5** erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 383.4 \text{ ppm}^{[57]}$. Die chemische Verschiebung wird also durch das Ersetzen einer Trimethylsilylgruppe gegen eine Trimethylgermylgruppe 10 ppm zu Tieffeld verschoben. Dies ist eventuell auf die höhere Elektronegativität des Germaniums gegenüber Silizium, die mit einer Entschirmung des ^{31}P -NMR-Signals einhergeht, zurückzuführen. Die Methylenkohlenstoffatome der Phosphaalken-Einheiten zeigen in ^{13}C -NMR-Spektrum keinen gravierenden Unterschied. Die Resonanzlagen unterscheiden sich lediglich 1 ppm voneinander (Verbindung **5** weist einen δ_{P} -Wert von 187.5 ppm auf, während Verbindung **44a** bei $\delta = 186.1 \text{ ppm}$ auftritt). Außerdem beträgt die Differenz zwischen den $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten beider Verbindungen nur 2 Hz.

Die Berechnungen der relativen Energien für Verbindungen **44a** und **50g** lieferten eine Energiedifferenz von 5 Kcal/mol (Verbindung **44a** ist energetisch günstiger als Verbindung **50g**). Obwohl es sich um keine große Differenz handelt, korrelieren die experimentellen Beobachtungen mit den laut theoretischer Berechnungen erwarteten Ergebnissen.

Im Kapitel 3.2 wurde bereits der mögliche Syntheseweg für stickstoffverbrückte Bis(phosphaalkene) durch die Umsetzung von Verbindung **1** mit Trimethylgermylaminen unter Abspaltung von Trimethylchlorgerman erwähnt^[92]. Das *N*-germylsubstituierte Aminophosphaalken **44a** bietet sich als geeignete Ausgangsverbindung für derartige Umsetzungen an. Aus diesem Grund wurde ein NMR-Versuch, bei dem Verbindung **44a** mit dem Chlorphosphaalken **1** umgesetzt wurde, durchgeführt.



Schema 3.7.10. Umsetzung von Verbindung **44a** mit Verbindung **1**.

Die Umsetzung von Verbindung **44a** mit dem *P*-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** führte, wie erwartet, unter Trimethylchlorgermanabspaltung zum gewünschten Produkt **14a**. ³¹P-NMR-spektroskopisch wurde die Entstehung eines Produktgemisches festgestellt. Die Zielverbindung **14a** war sowohl mit nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **1**, als auch mit den durch Spuren von Feuchtigkeit entstandenen Verbindungen **4** und **13**, verunreinigt. Die bei der Darstellung von **44a** bereits beobachtete Resonanz bei $\delta = 404$ ppm wurde ebenfalls nach der Umsetzung mit **1** gefunden. Die Tatsache, dass das Signal bei $\delta = 404$ ppm gleichzeitig mit der Resonanz des Chlorphosphaalkens **1** erscheint, schießt die Möglichkeit aus, dass das Signal bei $\delta = 404$ ppm nicht umgesetztem Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** zuzuordnen ist. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass im Gegensatz zu den Umsetzungen unter Trimethylchlorstannanabspaltung (siehe Kapitel 3.2) kein Hinweis auf Umlagerungen gefunden wurde.

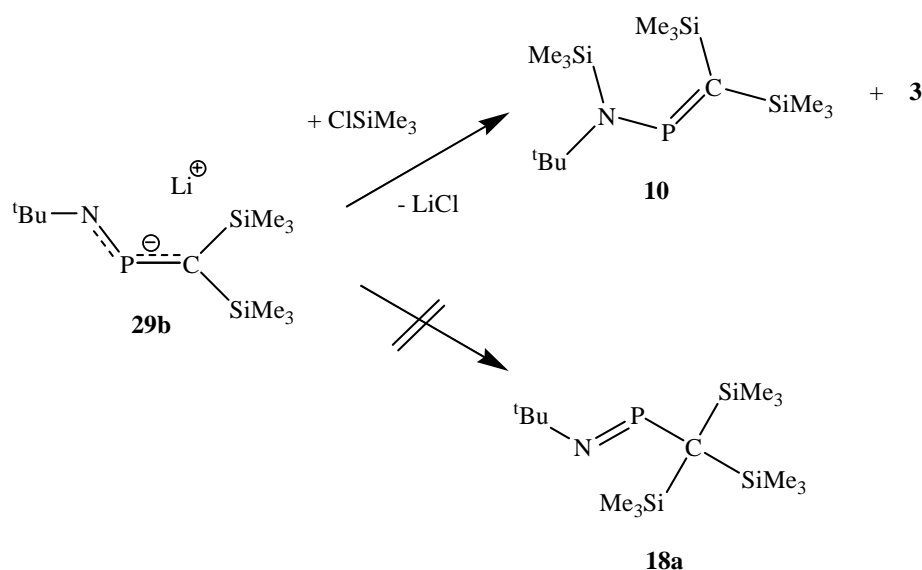
Nachdem die unterschiedliche Reaktivität der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen gegenüber Trimethylchlorgerman untersucht worden war, ergab sich die Frage, ob die 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen auf ähnliche Weise mit Trialkylchlorsilanen reagieren. Um die Frage aufzuklären, wurden mehrere Umsetzungen vom Lithium-tert-butyl-

amido-[bis(trimethylsilyl)methylen] phosphan **29b** mit folgenden Trialkylchlorsilanen durchgeführt:

- Trimethylchlorsilan,
- Chlorisopropyldimethylsilan,
- Chlordimethyl(phenyl)silan und
- Chlor-tert-butyldimethylsilan.

Die Umsetzung von Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** mit Trimethylchlorsilan im DME führte, im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Trimethylchlorstannan und Trimethylchlorgerman, nicht zum entsprechenden Iminophosphan **18a**, sondern nahezu selektiv zum tert-Butyl-(trimethylsilyl)-amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **10**. Verbindung **10** wies im ^{31}P -NMR-Spektrum die Verschiebung $\delta = 393.8$ ppm auf, die mit dem in der Literatur angegebenen Wert übereinstimmt^[61].

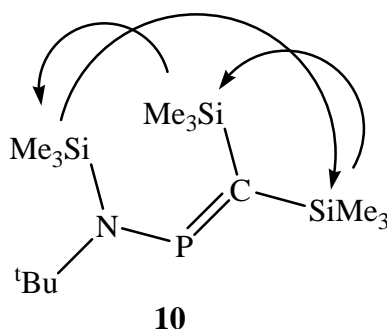
^{31}P -NMR-spektroskopisch wurde allerdings auch das tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** ($\delta = 308.0$ ppm) in geringer Konzentration nachgewiesen.



Schema 3.7.11. Umsetzung von Verbindung **29b** mit Trimethylchlorsilan.

Darüberhinaus zeigten die theoretischen Berechnungen, dass Verschiebungen in dem 1-Aza-2-phosphaallyl-System nicht auszuschließen sind. Deshalb ergibt sich die

Frage, ob eine 1,3-Trimethylsilylverschiebung bei der Bildung von Verbindung **10** stattfindet.



Schema 3.7.12. Mögliche Silatropie bei Verbindung **10**.

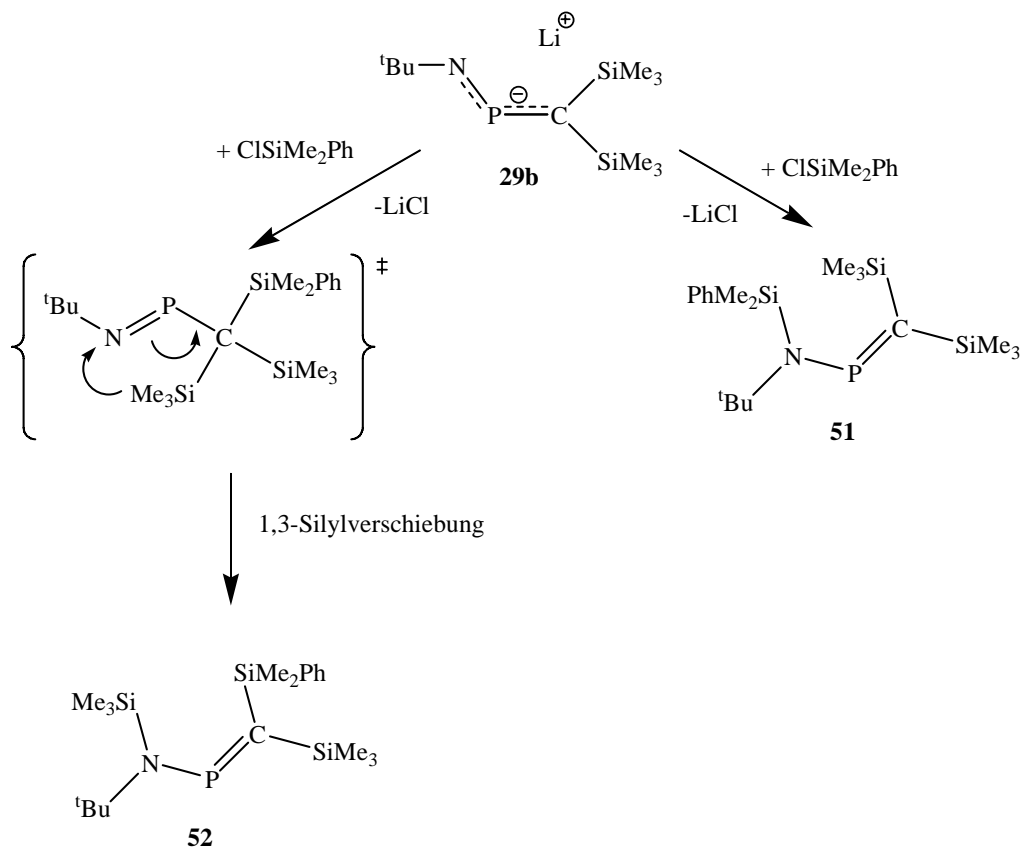
Um diese Frage zu beantworten, wurden Umsetzungen vom Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** mit verschiedenen Trialkylchlorsilanen durchgeführt. Die Umsetzungen mit Chlorisopropyldimethylsilan und Chlordimethylphenylsilan wurden in DME durchgeführt. Bei der Umsetzung mit Chlor-tert-butyldimethylsilan wurde hingegen Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet. Die Bedingungen aller Umsetzungen blieben unverändert (Zugabe des Chlorsilans bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ^{31}P -NMR-Kontrolle nach zwölfstündigem Rühren). Die beobachteten Signale (mit der entsprechenden Intensität in Klammern) werden in Tabelle 3.7.1 zusammengefasst.

R	^{31}P -NMR-Verschiebungen (in ppm) der beobachteten Signale (Intensität in Klammern)
Me_3Si	308 (I= 2.6); 393.8 (I= 12)
Me_2^iPrSi	302.8 (I= 1.2); 307.6 (I= 12); 399.5 (I= 4.5)
Me_2PhSi	307.5 (I= 12); 391.3 (I= 8.8); 399.1 (I= 3.4)
$^t\text{BuMe}_2\text{Si}$	302.9 (I= 5.1); 307.7 (I= 10.7); 403.2 (I= 12)

Tabelle 3.7.1 Zusammenfassung der ^{31}P -NMR-Ergebnissen bei den Umsetzungen von **29b** mit Trialkylchlorsilanen (RCl).

Anhand der beobachteten Ergebnisse im ^{31}P -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die Umsetzungen keineswegs selektiv verlaufen. Die erhaltene Verschiebung um 395 ppm deutet auf die Entstehung des entsprechenden *N*-silylierten Aminophosphaalkens hin.

Die Bildung der entsprechenden C-silylierten Iminophosphane wurde nicht nachgewiesen. Hinweise auf 1,3-Trimethylsilylverschiebung wurden nur bei der Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan gefunden. Das Auftreten von zweierlei Signalen im typischen Bereich für tetrasilylierte Aminophosphaalkene^{[61][71]} steht im Einklang mit den zugeordneten Strukturen **51** und **52** (siehe Schema 3.7.14). Die ähnliche C-Funktionalisierung und anschließende 1,3-Trimethylsilylverschiebung ist in Falle der Umsetzungen mit Chlorisopropyldimethylsilan und Chlor-tert-butyldimethylsilan aus sterischen Gründen nicht möglich. Der sterischer Anspruch des Reaktionspartners spielt auch eine entscheidende Rolle in der überraschenden Bildung von tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** (Der Anteil von Verbindung **3** ist bei der Umsetzung von **29b** mit Trimethylchlorsilan erheblich geringer als bei allen anderen Umsetzungen). Darüberhinaus wird bei den Umsetzungen mit Chlorisopropyldimethylsilan und Chlor-tert-butyldimethylsilan ein zusätzliches Signal bei 303 ppm beobachtet, das laut Literatur Verbindung **53b** entspricht^[120] (Schema 3.7.14).

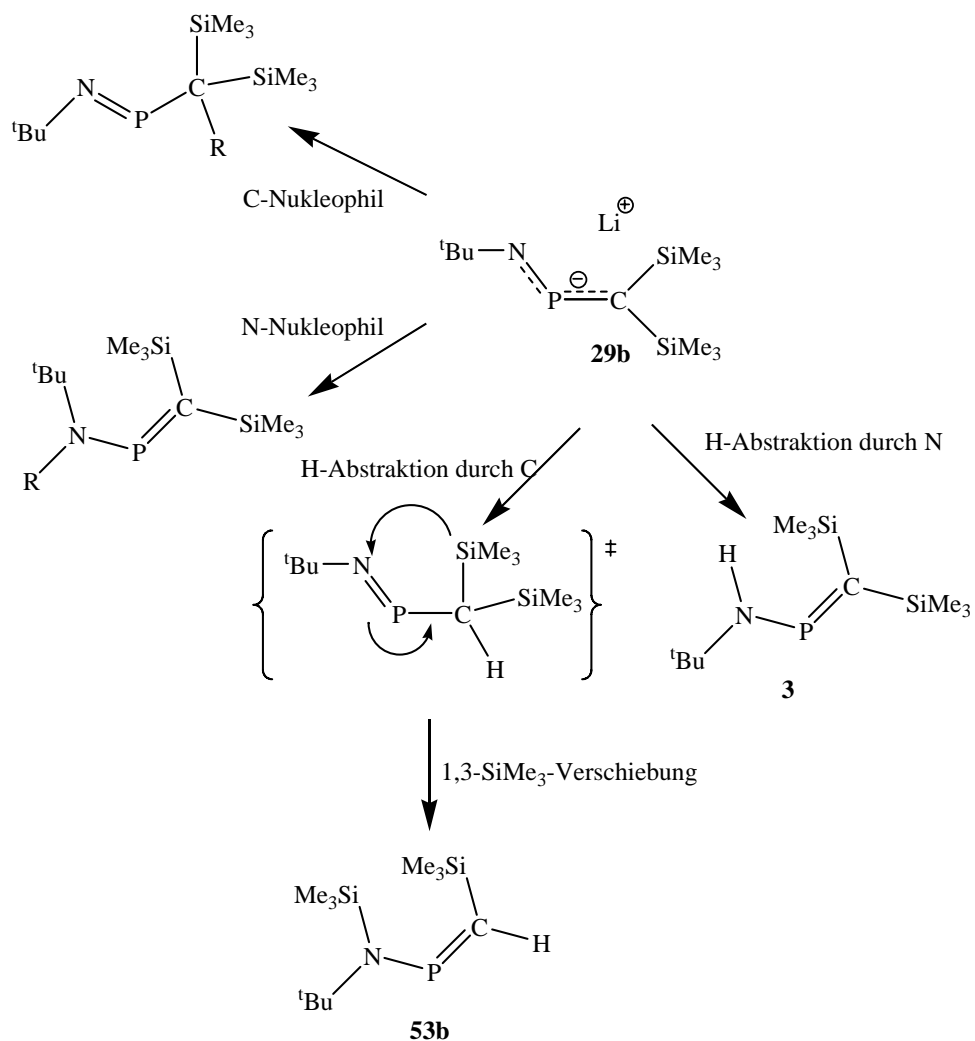


Schema 3.7.13. Umsetzung von **29b** mit Chlordimethylphenylsilan.

Das 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion fungiert als äußerst reaktives Nukleophil, und kann auf verschiedene Weise reagieren:

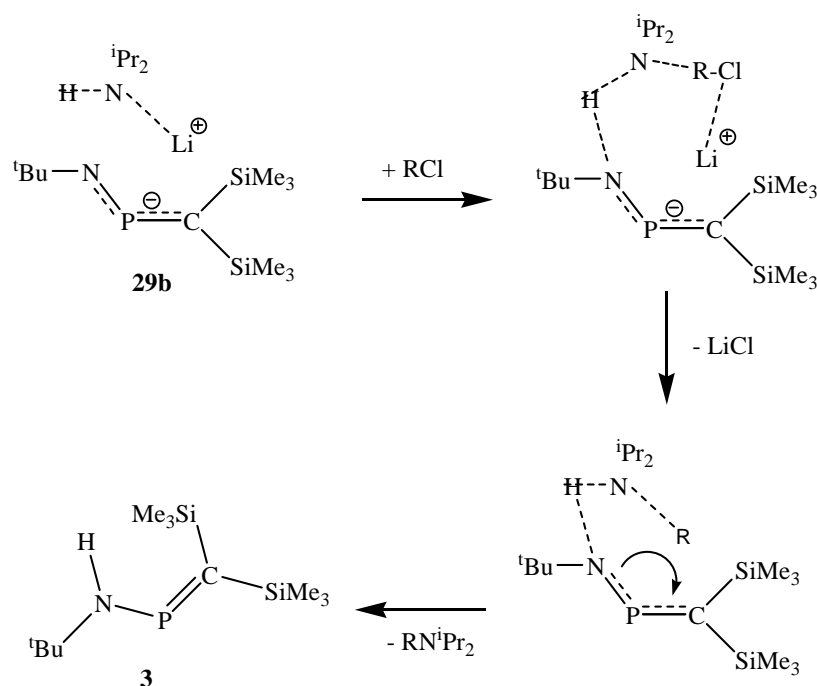
- Die bereits beschriebene Si-N-Knüpfung (bzw. Ge-C-, Sn-C-Knüpfung, je nach Reaktionspartner), die zu Aminophosphaalkenen (bzw. Iminophosphanen) führt.
- Die wegen der hohen Basizität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions mögliche Wasserstoffsabstraktion, die zum tert-Butylamino[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan **3** führt. Der dazu notwendige Wasserstoff kann entweder aus dem Lösungsmittel (DME oder THF) oder aus dem Substituenten R stammen. Solche Abstraktionsreaktionen von Phosphanylradikalen sind literaturbekannt^[121]. Hierbei handelt es sich um eine Konkurrenz zwischen zwei Stabilisierungswegen. Welcher Reaktionsweg bevorzugt ist, hängt von mehreren Faktoren ab:
 - Die Elektrophilie (bzw. der sterische Anspruch) des Substituenten R.
 - Die Acidität der Wasserstoffquelle (Lösungsmittel oder Substituent R).

Bei der Abstraktion des Wasserstoffatoms bestehen wegen des Allylcharakters von **29b** zwei Möglichkeiten, entweder eine *N*-nukleophile H-Abstraktion, die zu Verbindung **3** führt, oder eine *C*-nukleophile H-Abstraktion und anschließende 1,3-Trimethylsilylverschiebung über intermediär gebildetes Iminophosphan, wodurch Verbindung **53b** entsteht (siehe Schema 3.7.15).



Schema 3.7.14. Umsetzung von **29b** mit Trialkylchlorsilanen.

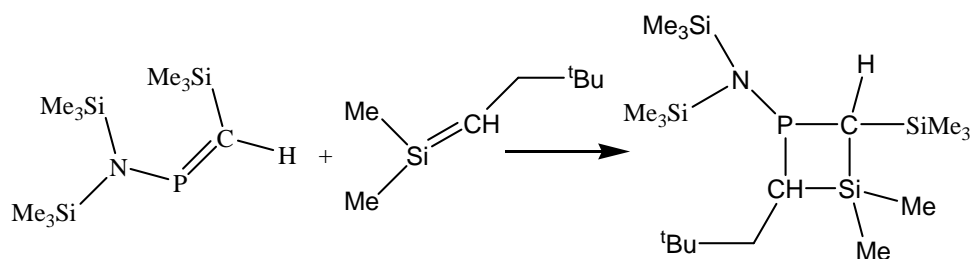
Eine andere mögliche Quelle von Wasserstoffatomen könnte Diisopropylamin darstellen, das sich durch die Umsetzung von **3** mit LDA bildet.



Schema 3.7.15. Lithiumdiisopropylamid-Wasserstoff-Adukt als mögliche Wasserstoff-Quelle.

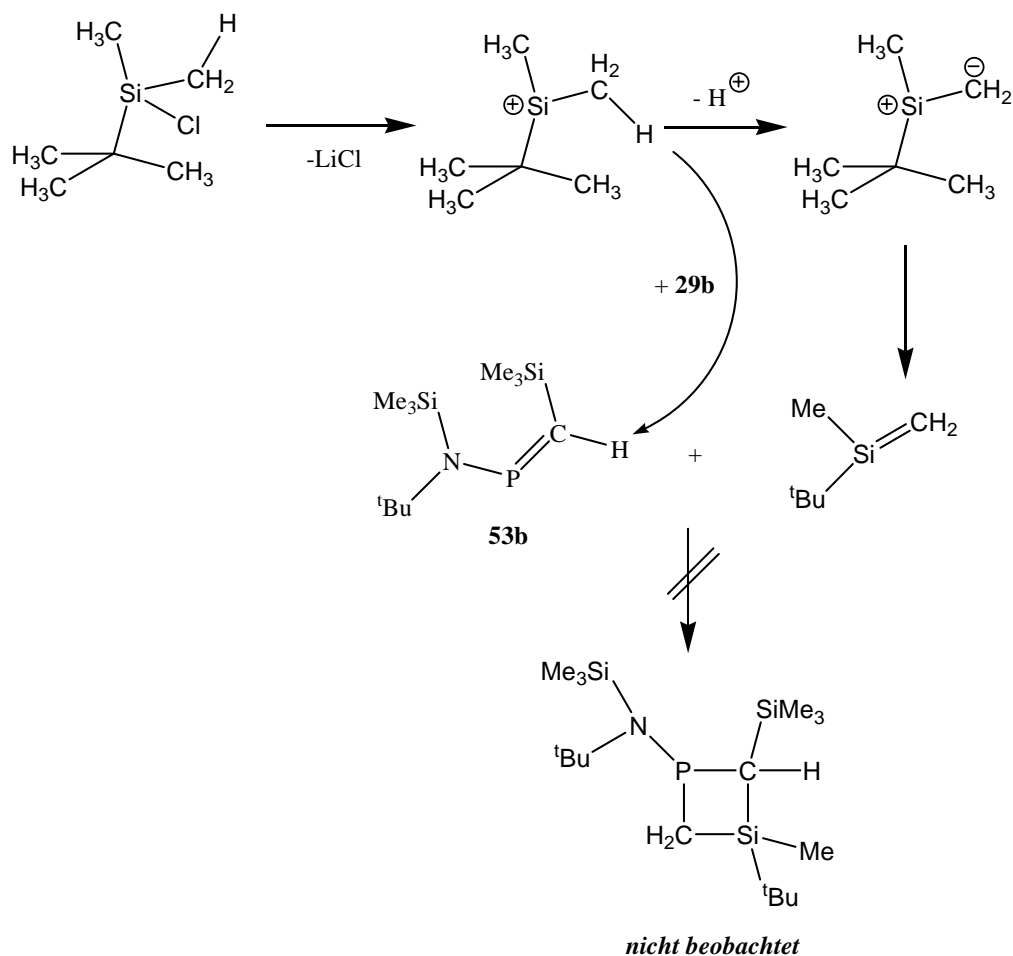
Diese Möglichkeit wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit durch die Metallierung von Verbindung **3** mit Natrium und anschließende Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan, bei der trotz Abwesenheit des Lithiumdiisopropylamids Verbindung **3** nachgewiesen wurde, ausgeschlossen (siehe Kapitel 3.8). Anhand dieser Ergebnisse erweist sich die Abstraktion eines Wasserstoffatoms (aus dem Lösungsmittel oder dem Reaktionspartner) als die plausibelste Erklärung für die Entstehung des Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **3**.

Ford et al. berichteten im Jahr 1985 über die $[2 + 2]$ -Cycloaddition des Silylens $t\text{-BuCH}_2\text{CH=SiMe}_2$ an das Bis(trimethylsilyl)amino-[(trimethylsilyl)methylen]phosphan unter Bildung eines 1-Phospha-3-silacyclobutans (siehe Schema 3.7.16), das im ^{31}P -NMR-Spektrum als Gemisch von zwei Isomeren bei 59.9 ppm und 61.9 ppm erschien^[79].



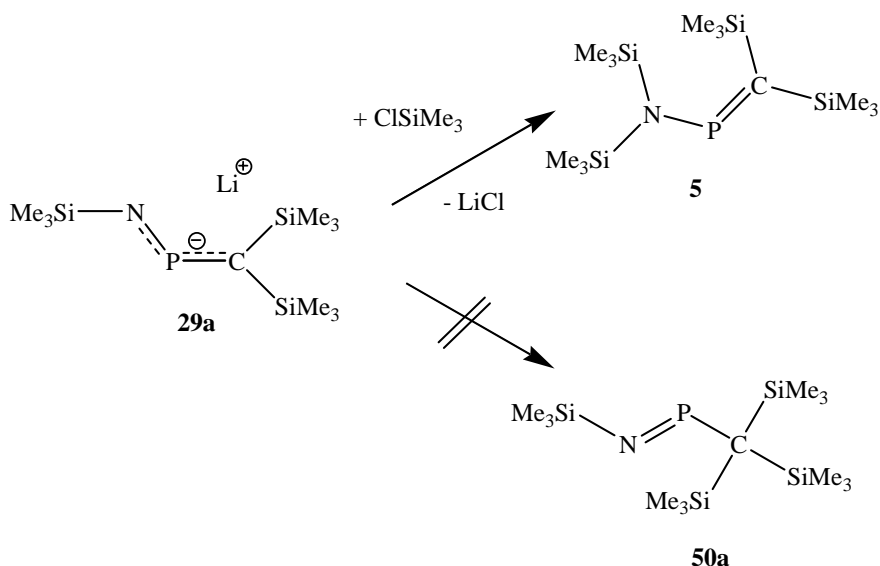
Schema 3.7.16. Bildung des 1-Phospha-3-silacyclobutans nach Ford.^[79]

Ähnliche Bedingungen würden bei der Umsetzung der Verbindung **29b** mit einem Trialkylchlorsilan vorherrschen, falls das abstrahierte Wasserstoffatom aus dem Trialkylchlorsilan stammen würde. Die Lithiumchloridabspaltung und anschließende Abstraktion des Wasserstoffatoms des Trialkylchlorsilans aus dem 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion, sollten zur Bildung des entsprechenden Silylens führen das mit dem t-Butyl-(trimethylsilyl)-amino-[(trimethylsilyl)methylen]phosphan **53b** zum entsprechenden 1-Phospha-3-silacyclobutan weiterreagieren sollte (siehe Schema 3.7.17). Allerdings wurden die erwarteten Resonanzen im ^{31}P -NMR um $\delta = 60$ ppm bei keiner der Umsetzungen von Verbindung **29b** mit Trialkylchlorsilanen beobachtet. Demzufolge kann man es als unwahrscheinlich ansehen, dass der Reaktionspartner als Wasserstoff-Quelle fungiert. Anhand dieser Beobachtungen erweist sich das Lösungsmittel als sehr viel wahrscheinlichere Wasserstoffquelle bei der Entstehung der Verbindungen **3** und **53b**.



Schema 3.7.17. Diskussion der Hypothese: „Der Reaktionspartner fungiert als Wasserstoff-Quelle“.

Als nächstes wurde die Rolle der Reste am Stickstoff des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan untersucht. Dabei wurde, wie bei den Umsetzungen mit Trimethylchlorgerman, das Lithium-trimethylsilylamido[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** als Alternative zu Verbindung **29b** ausgewählt. Die Umsetzung von Lithium-trimethylsilylamido[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** mit Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran verlief ziemlich ähnlich wie die bereits beschriebene Umsetzung von Verbindung **29b** mit Trimethylchlorsilan und lieferte selektiv das Bis(trimethylsilyl)amino[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **5** (siehe Schema 3.7.18). Die Berechnungen der relativen Energie für die Verbindungen **5** und **50a** lieferten eine Energiedifferenz von 10 Kcal/mol (Verbindung **5** ist energetisch günstiger als Verbindung **50a**).



Schema 3.7.18. Umsetzung von Verbindung **29a** mit Trimethylchlorsilan.

Wie bei der Umsetzung von Verbindung **29a** mit Trimethylchlorgerman und im Einklang mit den theoretischen Berechnungen wurde bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan keine C-Funktionalisierung beobachtet.

Im Gegensatz zur Umsetzung von Verbindung **29b** mit Trimethylchlorsilan, war in Falle des Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **29a** keine Wasserstoffabstraktion nachzuweisen. Der Ersatz der tert-Butylgruppe am Stickstoffatom gegen die stärker elektronenziehende Trimethylsilylgruppe senkt die Basisität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions, wobei der *N*-nukleophile Angriff an die Trimethylsilylgruppe bevorzugt wird.

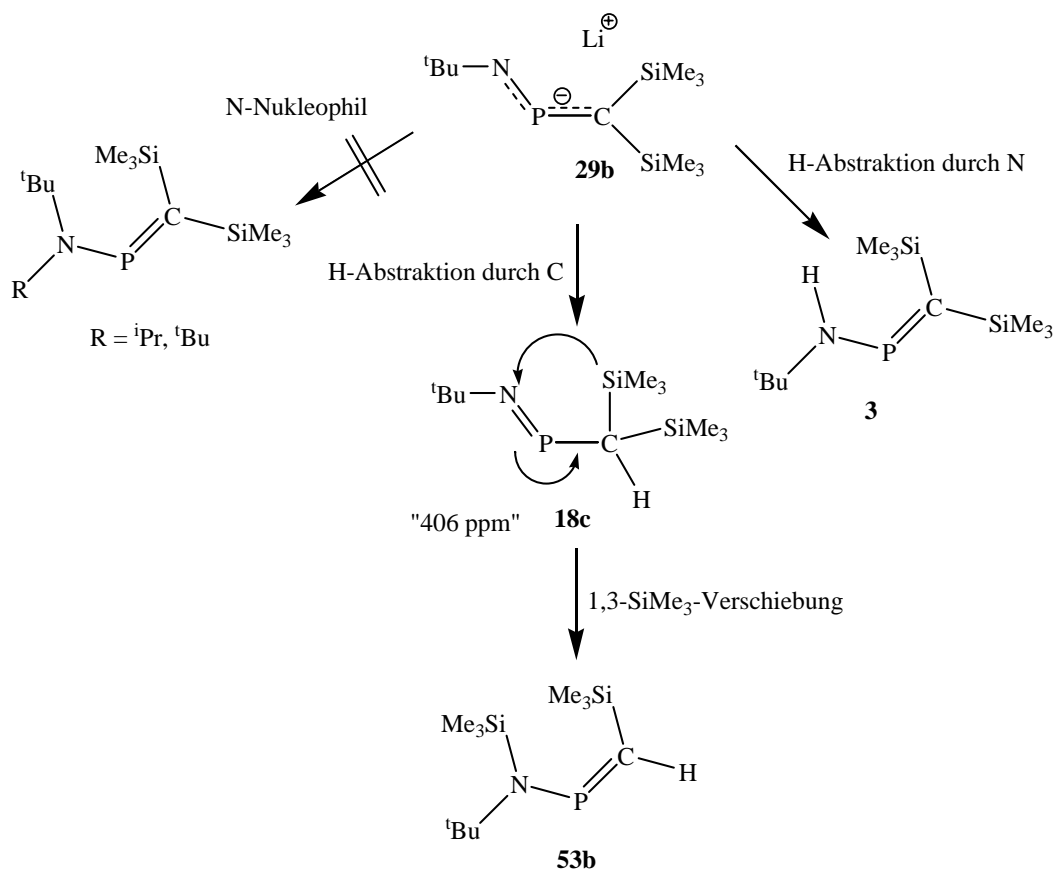
Zusammenfassend kann man sagen, dass die 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen mit Trialkylelementchloriden der Gruppe 14 je nach Reaktionspartner und Substitutionsmuster als C-Nukleophil oder *N*-Nukleophil reagieren. Der C-Nukleophile Angriff an die Trialkylelementgruppe führt zu Iminophosphanen, während der *N*-nukleophile Angriff Aminophosphaalkene liefert. *N*-Nucleophilie kann durch sterisch anspruchsvolle Gruppen am Kohlenstoff begünstigt werden^[71]. In den vorherigen Absätzen wurde auch gezeigt, dass die erwähnte C-Nukleophilie oder *N*-Nukleophilie sich nicht auf die Reaktion mit Trialkylelementhalogenide beschränkt. Das basischere Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** kann auch unter Lithiumchloridabspaltung als starke Base fungieren und demzufolge Wasserstoffatome abstrahieren. Bei der Abstraktion des Wasserstoffatoms bestehen

wiederum wegen des Allylcharakters von **29b** zwei Möglichkeiten, entweder eine *N*-nukleophile H-Abstraktion, die zu Verbindung **3** führt, oder eine *C*-nukleophile H-Abstraktion und anschließende 1,3-Trimethylsilylverschiebung des gebildeten Iminophosphans, wodurch Verbindung **53b** entsteht.

3.7.3 Umsetzungen mit Alkylchloriden

Nachdem die 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen eine äußerst vielfältige Reaktivität gegenüber Trialkylelementchloriden der Gruppe 14 aufwiesen, wurde die Reaktivität des Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **29b** gegenüber Alkylchloriden untersucht. Hierzu wurden die Umsetzungen von Verbindung **29b** mit Isopropylchlorid und mit tert-Butylchlorid durchgeführt.

Die Zugabe des entsprechenden Alkylchlorids wurde im Tetrahydrofuran bei – 40°C durchgeführt. Nach zwölfstündigem Rühren wurden die Reaktionslösungen ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten Signale (mit der entsprechenden Intensität im Klammern) werden in Tabelle 3.7.2 zusammengefasst. Überraschenderweise lieferten beide Umsetzungen die gleichen Ergebnisse (siehe Tabelle 3.7.2).



Schema 3.7.19. Umsetzung von Verbindung **29b** mit Alkylchloriden.

Neben den bereits in der Literatur angegebenen Signalen für die Verbindungen **3** ($\delta = 308 \text{ ppm}$)^[57] und **53b** ($\delta = 303 \text{ ppm}$)^[120] wurde in beiden Fällen eine dritte Resonanz bei 406 ppm beobachtet.

R	³¹ P-NMR-Verschiebungen (in ppm) der beobachteten Signale (Intensität in Klammer)
ⁱ Pr	303.4 (I= 8.7); 308.1 (I= 8.3); 405.6 (I= 12)
^t Bu	303.5 (I= 7.9); 308.1 (I= 10.9); 406.0 (I= 12)

Tabelle 3.7.2 Zusammenfassung der ³¹P-NMR-Ergebnissen bei den Umsetzungen von **29b** mit Alkylchloriden (RCl).

Anhand der überraschenden Ergebnisse wurde getestet ob das Signal bei 406 ppm dem Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** entsprach. Hierzu wurde ein NMR-Versuch durchgeführt, bei dem in die Probe, die aus der Umsetzung von Verbindung **29b** mit Isopropylchlorid stammt, tert-Butylchlorid zugegeben wurde, die andere Probe wurde mit Isopropylchlorid versetzt. Es wurde weder eine Fällung des Lithiumchlorids noch eine Veränderung bei den ³¹P-NMR-Spektren beobachtet. Diese Beobachtungen widerlegen die Vermutung, dass es sich um das Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** handelt. Auch ein *N*-nukleophiler Angriff an die R-Gruppe kann somit ausgeschlossen werden (man hätte zwei verschiedene Resonanzen für jede Umsetzung erhalten). Demzufolge erwies sich die Zuordnung des Signals bei 406 ppm zum Iminophosphan **18c** als plausibel.

3.7.4 Umsetzungen mit Diorganylchlorphosphinen

In Kapitel 3.6 wurde über die vielfältige Reaktivität der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen gegenüber den Chlorophosphaalkenen **1** und **2** berichtet. Besonders bei den Umsetzungen mit dem weniger sperrigen Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** stellte sich heraus, dass der *N*-nukleophile Angriff des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions an Chlorophosphaalken **1** nicht der einzige mögliche Reaktionsweg war. Neben der gewünschten *P-N*-Knüpfung, wurde auch die überraschende *P-P*-Knüpfung festgestellt. Darüber hinaus wurde in den vorherigen Abschnitten über die *C*-Nukleophilie oder *N*-Nukleophilie der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen bei der Umsetzungen mit Trialkylelementchlorideen der Gruppe 14 oder Alkylchloriden berichtet. Ob das 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion sich als *C*-Nukleophil oder als *N*-Nukleophil verhält hängt vom sterischen Anspruch der Substituenten am Anion und vom Reaktionspartner ab. Deshalb stellte sich die Frage, über welchen Reaktionsweg die Umsetzungen von 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen mit Diorganylchlorphosphinen verlaufen. Um diese Frage zu beantworten, wurden die Lithiumamidophosphaalkenen **29a** und **29b** mit folgenden Diorganylchlorphosphinen umgesetzt:

- tert-Butylisopropylchlorphosphan,
- Diisopropylchlorphosphan,
- Di-tert-butylchlorphosphan und
- Diphenylchlorphosphan.

Alle Umsetzungen (bis auf die Umsetzung von Verbindung **29b** mit Diphenylchlorphosphan, bei der Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde) wurden in DME bei -40 °C durchgeführt. Nach zwölfstündigem Rühren wurden die Reaktionsmischungen ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die gemessenen ³¹P-NMR-Verschiebungen (in ppm) bei den Umsetzungen von Verbindung **29b** werden in Tabelle 3.7.3. zusammengefasst.

R	^{31}P -NMR-Verschiebungen (in ppm) der beobachteten Signale
$\text{P}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$	53.8 (d, 361 Hz); 134.5 (d, 361 Hz)
P^iPr_2	37.2 (d, 359 Hz); 133.2 (d, 359 Hz) ($I = 23.6$); 70.4 (d, 286 Hz); -12.3 (d, 286 Hz) ($I = 21.9$);
P^tBu_2	147.7 ($I = 12$); 405.4 ($I = 11.3$)
PPh_2	-14.6 ($I = 12$); 38.3 ($I = 3.6$); 16.9 (d, 389.5 Hz); 114.6 (d, 389.5 Hz) ($I = 20.3$)

Tabelle 3.7.3. Zusammenfassung der ^{31}P -NMR-Ergebnissen (in ppm, $J_{\text{P,P}}$ in Hz im Klammern) bei der Umsetzungen von **29b** mit Diorganylchlorphosphinen (RCl).

Um den Einfluss der Substituenten am Stickstoffatom zu untersuchen, wurde Verbindung **29a** unter den gleichen Bedingungen mit Diisopropylchlorphosphan umgesetzt. Dabei wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum folgende Resonanzen detektiert:

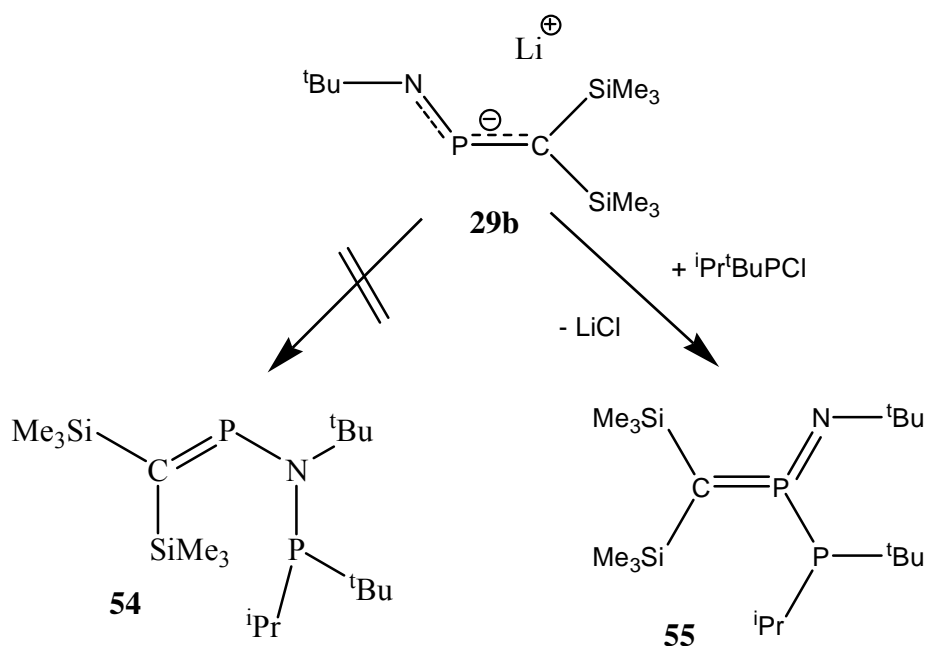
^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 133.5 (d, 373 Hz) 44.2 (d, 373 Hz) ($I = 21.1$); 70.9 (d, 286 Hz) -12.3 (d, 286 Hz) ($I = 23.7$); 80.4 ($I = 4.1$)

Anhand der beobachteten Ergebnisse im ^{31}P -NMR lässt sich zweifelsohne ein enormer Einfluss der Reste am Phosphor auf den Reaktionsverlauf erkennen. Die variable Reaktivität des Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **29b** gegenüber Dialkyl- und Diarylchlorphosphanen steht im Einklang mit theoretischen Berechnungen. Laut theoretischen Berechnungen sind sowohl *N,C*-nukleophile Angriffe (aufgrund des HOMOs) als auch *P*-nukleophile Angriffe (aufgrund des HOMO – 1s) erlaubt.

Die Umsetzung von **29b** mit tert-Butylisopropylchlorphosphan weist die höchste Selektivität unter den durchgeführten Umsetzungen auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt als einziges Reaktionsprodukt ein AX-System ($\delta_{\text{A}} = 53.8$ ppm und $\delta_{\text{X}} = 134.5$ ppm) mit einer Kopplungskonstante von 361 Hz, was auf eine PP-Verknüpfung hinweist. Bei dem erwarteten *N*-nukleophilen Angriff wäre das entsprechende stickstoffverbrückte Produkt **54** entstanden, wobei man eine erheblich kleinere $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante erwarten würde. Darüber hinaus ist die typische ^{31}P -NMR-Verschiebung bei 300 bis 400 ppm nicht zu detektieren. Stattdessen deutet die Resonanz bei 134.5 ppm auf eine Oxidation des Phosphaalken-Phosphoratoms hin^[120].

Anhand dieser Beobachtungen werden die gemessenen Signalen dem Imino-phosphinomethylenphosphoran **55** zugeordnet.



Schema 3.7.20. Umsetzung von Verbindung **29b** mit tert-Butylisopropylchlorphosphan.

Im Arbeitskreis DU MONT gelang im Jahr 2000 J. Mahnke die Darstellung des schwefelhaltigen analogen Phosphinomethylenthio-phosphorans^[80], bei dem ein Schwefelatom anstatt der tert-Butylaminogruppe am $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoratom gebunden ist.

Von Verbindung **55** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 3.7.1).

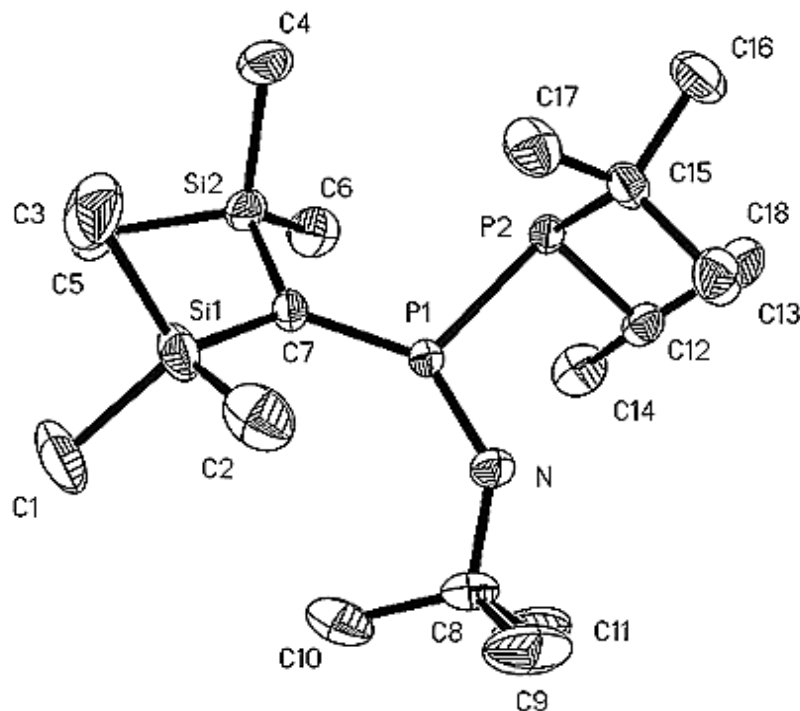


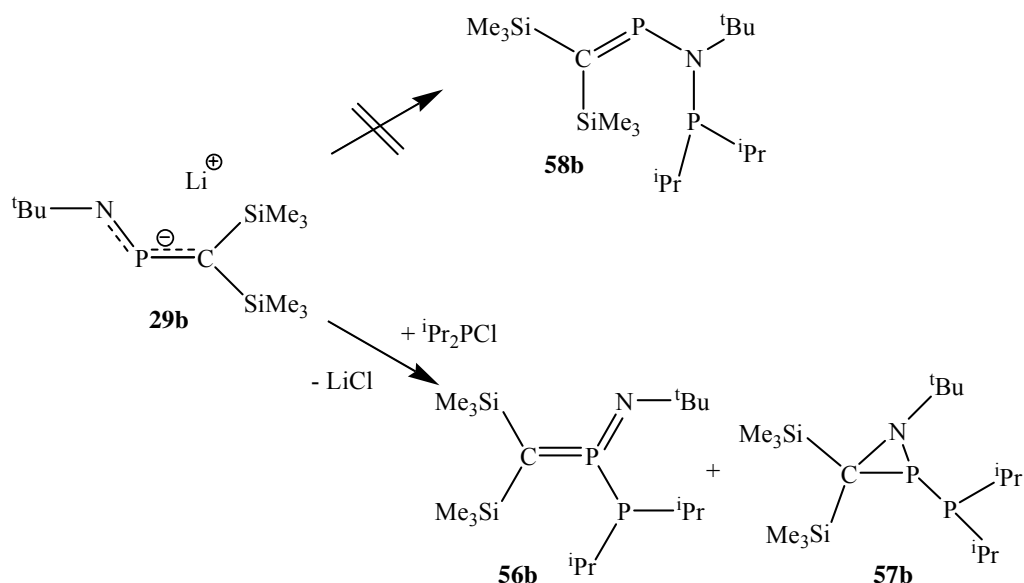
Abb 3.7.1 Röntgenstrukturanalyse von **55** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

Das P-*tert*-Butylisopropylphosphino-N-*tert*-butylimino-C,C-bis(trimethylsilyl)-methylenphosphoran **55** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für die P-P-Einfachbindungslänge wird ein Wert von 2.1897(5) Å gefunden, der im typischen Bereich von P-P-Einfachbindungen liegt^[102]. Die P=N-Doppelbindungslänge beträgt 1.5379(12) Å und ist im Einklang mit den üblichen Werten für P=N-Doppelbindungen bei Imino(methylen)phosphoranen^[121]. Die P=C-Doppelbindungslänge (P(1)-C(7) = 1.6628(14) Å) liegt im typischen Bereich von P=C-Doppelbindungen^[80]. Das zentrale Phosphoratom P(1) weist eine trigonal-planare Umgebung auf (die Summe der Winkel bei P(1) ergibt 360 °). Romanenko et al. berichteten 1991 über die Synthese auf einen anderen Weg und Struktur des zu **55** analogen *P*-Di-*tert*-butylphosphino-N-[2.4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl]imino-C,C-bis(trimethylsilyl)methylenphosphoran^[121]. Auffällig

bei der Gegenüberstellung beider Strukturen ist die Tatsache, dass Verbindung **55**, aufgrund der sterischen Entlastung am Stickstoffatom, einen erheblich kleineren N-P(1)-P(2)-Winkel ($109.60(5)^\circ$) aufweist (Romanenko et al. geben einen Wert von $116.66(7)^\circ$ an). Folglich sind die restlichen Winkel an denen das Stickstoffatom beteiligt ist, dementsprechend unterschiedlich. Von den benannten Winkeln abgesehen zeigen die Bindungsabstände und Winkel keine gravierende Unterschiede zu Romanenkos angegebenen Werten.

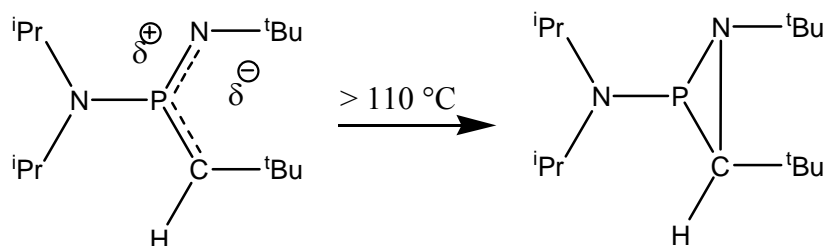
Bemerkenswert ist die Tatsache, dass nach dem Ersatz der Isopropylgruppe am Phosphor durch eine zweite tert-Butylgruppe offenbar aus sterischen Gründen keine Umsetzung zwischen dem Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan **29b** und dem Di-tert-butylchlorphosphin zu beobachten war.

Mit einer sterischen Entlastung durch den Ersatz der tert-Butylgruppe am Phosphoratom gegen eine zweite Isopropylgruppe wird hingegen die Entstehung eines Produktgemisches festgestellt (siehe Schema 3.7.21). Neben den Signalen des entsprechenden Iminophosphinomethylenphosphorans **56** werden andere Resonanzen, die dem Azaphosphiran **57** zugeordnet werden, beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zwei Sätze von Dubletts (bei -12.3 ppm und 70.4 ppm zentriert) zu beobachten, deren Aufspaltung (286 Hz) die direkte Nachbarstellung von zwei Phosphoratom anzeigt. Die Hochfeldverschiebung bei -12.3 ppm liegt im typischen Bereich für λ^3 -Phosphoratome in Dreiringsystemen^[122-124].



Schema 3.7.21. Umsetzung von Verbindung **29b** mit Diisopropylchlorphosphan.

Niecke et al. gelang 1981 die Synthese eines $1,2\lambda^3$ -Azaphosphirans durch termische Belastung des entsprechenden Imino(methylen)phosphorans ^[124].



Schema 3.7.22. Synthese eines $1,2\lambda^3$ -Azaphosphirans bei Niecke ^[124].

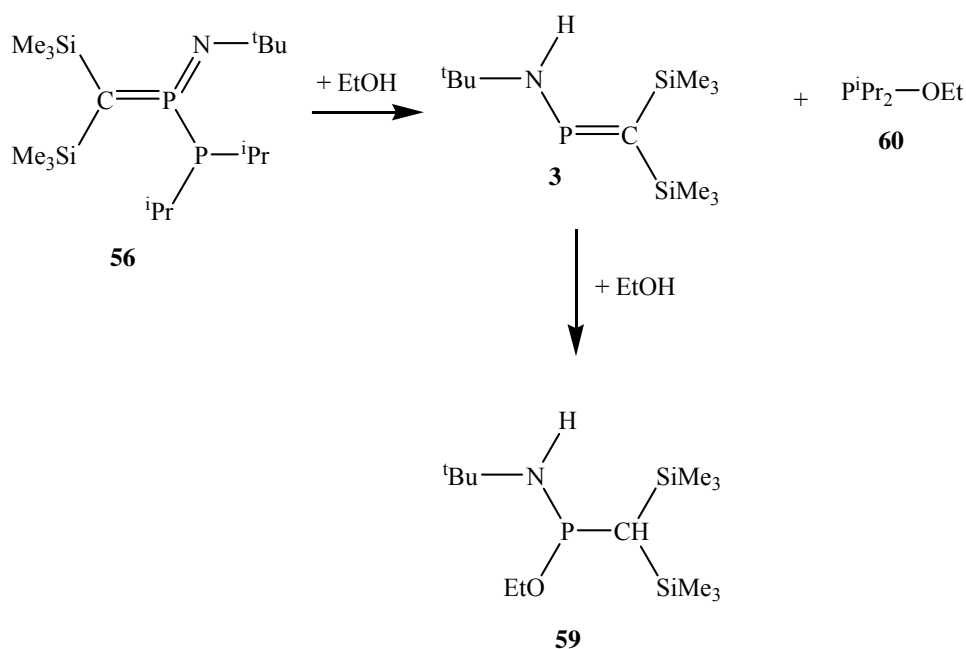
Es wurde daher versucht, Verbindung **57** anzureichern, indem das Iminophosphinomethylenphosphoran **56** erhitzt wurde, was zum Azaphosphiran **57** führen könnte. Allerdings zeigte ^{31}P -NMR-Kontrolle keine Veränderung des Produktgemisches nach dreistündigem Refluxieren.

Als nächstes wurde eine selektive Zersetzung der Verbindung **57** mit Ethanol versucht. Zu einer Mischung der Verbindungen **56** und **57** wurden 20 ml Ethanol zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ^{31}P -NMR- Spektrum zu beobachten waren:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 149.9; 132.6; 113.8; 108.4; 70.4 (d, 286 Hz) – 12.3 (d, 286 Hz);

Erwartungsgemäß wurde die stabilere Verbindung **57** von Ethanol nicht angegriffen, während demgegenüber das Iminophosphinomethylenphosphoran **56** unter P-P-Spaltung und anschließender Addition des Ethanols an die an die P=N-Doppelbindung, zu Verbindungen **59** und **60** weiterreagierte (siehe Schema 3.7.23). Die destillative Trennung des entstandenen Gemisches blieb erfolglos.



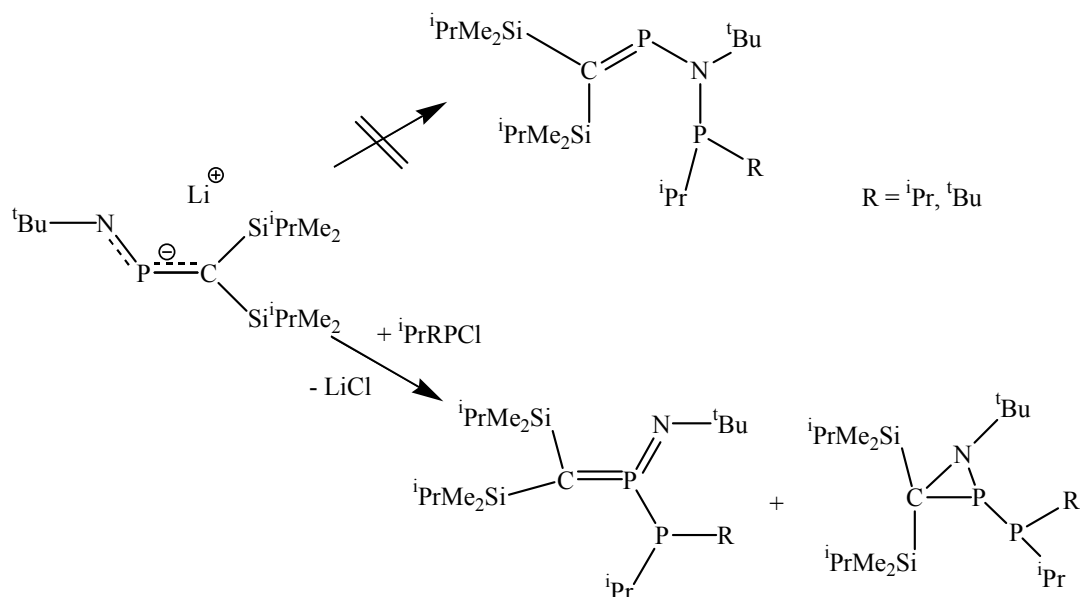
Schema 3.7.23. Zersetzung der Verbindung **56** mit Ethanol.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den Chlorphosphaalkenen **1** oder **2** (siehe Kapitel 3.6), fungieren die 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen bei den Umsetzungen mit Diorganylchlorphosphinen nicht als *N*-Nukleophil, sondern ausschließlich als *P*-Nukleophil.

Angeichts der Existenz des Gleichgewichts zwischen N=P-P und P-N-P-Systemen^[31] erhebt sich die Frage, ob die Bildung des Iminophosphinomethylenphosphorans **55** in zwei Schritten erfolgt (*N*-nukleophiler Angriff des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions ans Chlorphosphin, der zu Verbindung **54** führt, und anschließende Umlagerung zum N=P-P). Aufgrund der höheren Stabilität der Diphosphanylamine verglichen mit Iminodiphosphanen^[30] sollte man Verbindung **54** zumindest im Gemisch nachweisen können. Die Tatsache, dass Verbindung **54** keinesfalls nachgewiesen wurde, deutet

darauf hin, dass das Iminophosphinomethylenphosphoran **55** unter *P*-nukleophilem Angriff gebildet wird.

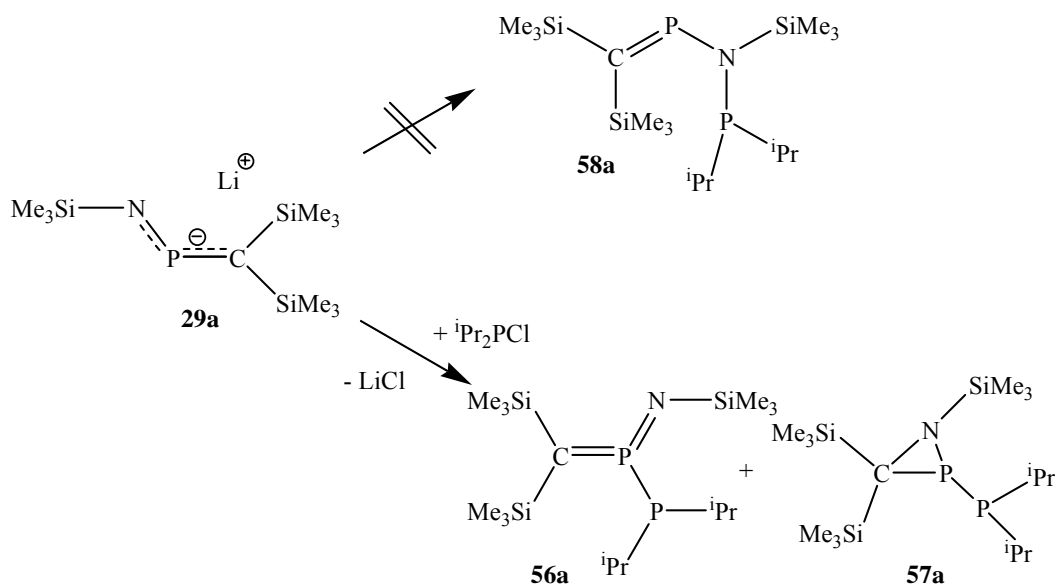
Die Untersuchungen von R. BIRZOI mit dem sperrigeren Lithium-tert-butyl-amido[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan belegen auch den *P*-nukleophilen Angriff des Anions ans Chlorphosphin. Die ^{31}P -NMR-Kontrolle zeigte für beide Umsetzungen (sowohl mit tert-Butylisopropylchlorphosphan als auch mit Diisopropylchlorphosphan) die Bildung der entsprechenden Iminophosphinomethylenphosphorane und Azaphosphirane^[69].



Schema 3.7.24 Umsetzungen von Lithium- tert-butyl-amido[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan mit Diorganylchlorphosphinen.^[69]

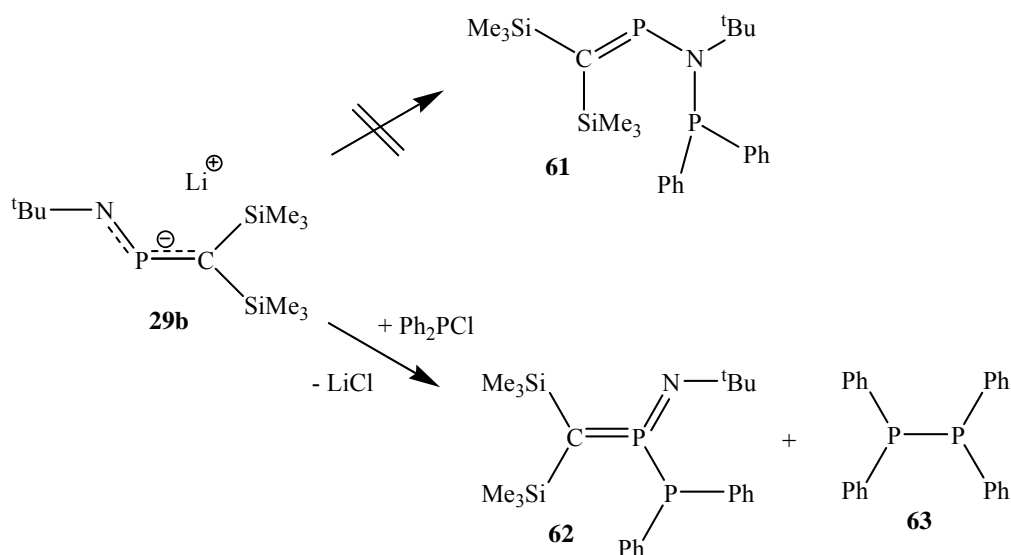
Im Falle eines *N*-nukleophilen Angriffs würde die Umlagerung aus sterischen Gründen wahrscheinlich langsamer abgelaufen, wobei die zu **54** analoge P-N-P-Verbindung nachgewiesen worden wäre.

Die Basizität des Stickstoffatoms erwies sich als nicht entscheidend für den Reaktionsverlauf. Der Einfluss der Basizität des Stickstoffatoms auf die Reaktivität gegenüber Diisopropylchlorphosphan wurde durch den Ersatz der tert-Butylgruppe am Stickstoffatom gegen die stärker elektronenziehende Trimethylsilylgruppe untersucht. Hierbei bewies die ^{31}P -NMR-Kontrolle die Entstehung eines Gemisches, das aus dem Iminophosphinomethylenphosphoran **56a** und dem Azaphosphiran **57a** bestand.



Schema 3.7.25 Umsetzung von Verbindung **29a** mit Diisopropylchlorphosphan.

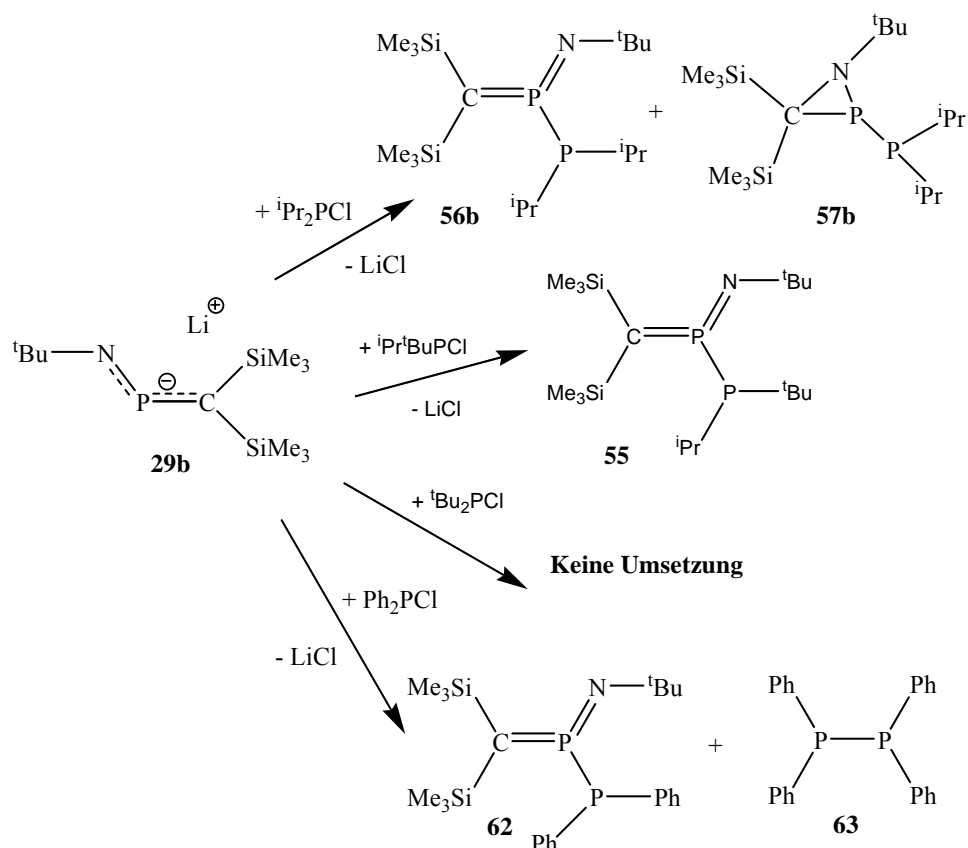
Als letztes wurde die Reaktivität des Lithium-Amidophosphaalkens **29b** gegenüber einem Diarylchlorphosphin, wie Diphenylchlorphosphin, untersucht. Bei der Umsetzung wird laut ^{31}P -NMR-Spektrum die Entstehung des entsprechenden Iminophosphinomethylenphosphorans **62** nachgewiesen, das Tetraphenyldiphosphan **63** ($\delta = -14 \text{ ppm}^{[76]}$) erwies sich jedoch als Hauptkomponente des entstandenen Gemisches.



Schema 3.7.26 Umsetzung von Verbindung **29b** mit Diphenylchlorphosphan.

3.7.4.1 Zusammenfassung der Umsetzungen von Lithiumamido-phosphaalkenen **29a** und **29b** mit Dialkyl- und Diarylchlorphosphinen

Zusammenfassend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Umsetzungen von 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen mit Diorganylchlorphosphinen ausschließlich unter *P*-nukleophilem Angriff verlaufen (siehe Schema 3.7.27). Von entscheidendem Einfluss für den Reaktionsverlauf erwiesen sich die Alkylreste (bzw. Arylreste) der verwendeten Diorganylchlorphosphine. Demzufolge wurden je nach zugesetzten Diorganylchlorphosphin unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Am selektivsten verlief die Umsetzung mit tert-Butylisopropylchlorphosphan, wobei das Iminophosphinomethylenphosphoran **56b** gebildet wurde. Verwendete man hingegen das weniger sperrige Diisopropylchlorphosphan wurde ein Gemisch von Iminophosphinomethylenphosphoran **56a** und Azaphosphiran **57a** erhalten. Demgegenüber beobachtete man nach der Umsetzung mit dem sperrigeren Ditertbutylchlorphosphan keine Reaktion. Darüber hinaus, wurde bei der Umsetzung von **29b** mit Diphenylchlorphosphan neben dem entsprechenden Iminophosphinomethylenphosphoran **62**, das Tetraphenyldiphosphan **63** nachgewiesen.



Schema 3.7.27 Überblick über die Umsetzungen von Verbindung **29b** mit Diorganylchlorphosphinen.

Zudem stellte sich heraus, dass der Ersatz der tert-Butylgruppe am Stickstoffatom gegen die stärker elektronenziehende Trimethylsilylgruppe im Anion keine merkliche Veränderung in dessen Reaktivität gegenüber Diisopropylchlorphosphan bewirkte. Folglich wurde mit **29a** das Iminophosphinomethylenphosphoran **56a** und das Azaphosphiran **57a** erhalten.

Erhöht man hingegen den sterische Bedarf des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions durch sterisch anspruchsvollere Substituenten am Methylenkohlenstoff (Dimethylisopropylsilylgruppen anstatt Trimethylsilylgruppen), werden unabhängig vom verwendeten Dialkylchlorphosphan, sowohl das Iminophosphinomethylenphosphoran als auch das Azaphosphiran erhalten (siehe Schema 3.7.24).

3.7.5 Orientierende Versuche zu Umsetzungen mit Übergangmetall-Komplexen

Phosphorhaltige Carbanionen sind seit zwanzig Jahre ein bedeutsames Forschungsgebiet in der Synthesechemie. Phosphinomethanide können, je nach Metall und den Substituenten am Phosphor- bzw. Kohlenstoffatom, auf verschiedene Weise koordinieren. In der Literatur werden Phosphinomethanide als monodentate C-Donoren^[126], η^2 -CP-Donoren^[127], bidentate PP-Donoren^[128], Heteroallyl-Liganden^[129], verbrückende Liganden^[130] und aminofunktionalisierte Phosphinomethanide^[131-133] beschrieben. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die von Clegg et al. dargestellten aminofunktionalisierten Phosphinomethanide^[131-133].

Als Komplexeligan­d spielt das Allylsystem aufgrund seiner Fähigkeit zum Haptizitätswechsel [$\eta^1(\sigma) \leftrightarrow \eta^3(\pi)$] eine bedeutende Rolle bei Prozessen der homogenen Katalyse^[134]. Daraus ergibt sich die Frage, ob das 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion möglicherweise ein geeigneter Ligand bei katalytischen Prozessen sein könnte. Das ermutigte dazu, die Reaktivität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions gegenüber Übergangsmetall-Komplexen zu untersuchen. Hierzu wurden verschiedene 1:1-Umsetzungen von 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen **29b** mit folgenden Übergangsmetall-Verbindungen durchgeführt (siehe Tabelle 3.7.4):

- Silberchlorid
- Kupfer(I)chlorid
- Nickelocen
- $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Br}$
- CpTiCl_3
- Cp_2ZrCl_2

3. Diskussion der Ergebnisse

Alle Umsetzungen wurden bei – 40 °C durchgeführt. Die beobachteten Ergebnisse nach zwölfstündigem Rühren und ^{31}P -NMR-Kontrolle sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Reaktionspartner	^{31}P -NMR-Verschiebungen (in ppm) der beobachteten Signale
AgCl	286.1 (d, 654.7 Hz) ; 303.7; 308.0
CuCl	532.1
NiCp ₂	14.7 (I= 9.3); 75.2 (I= 12); 308.7 (I= 9.9)
CpMo(CO) ₃ Br	286.0 (I= 7); 308.2 (I= 12)
CpTiCl ₃	42.2 (d, 140 Hz) 140.2 (d, 140 Hz) I= 10.5; 303.9 (I= 2.5); 308.3 (I= 12)
Cp ₂ ZrCl ₂	303.6 (I= 1.3); 308.0 (I= 12); 419.7 (I= 10.1)

Tabelle 3.7.4 Zusammenfassung der ^{31}P -NMR-Ergebnisse (in ppm, $J_{\text{P,P}}$ in Hz in Klammern und Intensitäten) bei der Umsetzungen von **29b** mit Übergangsmetallverbindungen.

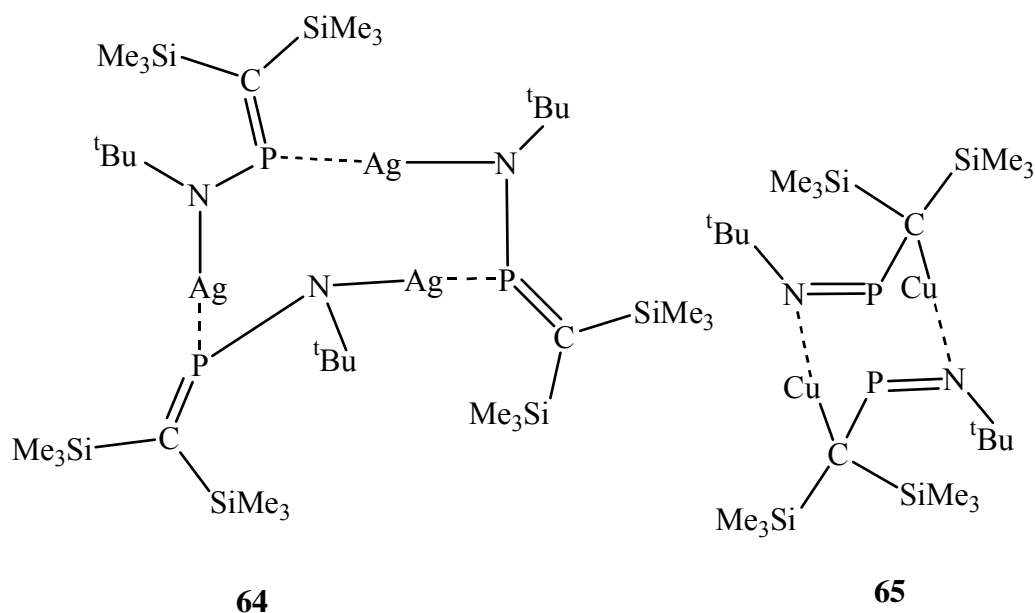
Darüberhinaus wurde das Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29a** in 1:1, 2:1 und 3:1 Verhältnis mit CpTiCl₃ umgesetzt (siehe Tabelle 3.7.4).

Molverhältnis	^{31}P -NMR-Verschiebungen (in ppm) der beobachteten Signale
1:1	- 52 (I= 12.1); 353.4 (6.4)
1:2	- 30.2 (d, 188 Hz) 362.2 (d, 186 Hz) I= 44; 309.9 (I= 9.2); 353.3 (I= 10.1)
1:3	- 32.0 (I= 2.6); 309.9 (I= 8.2); 322.8 (I= 15.1); 362.5 (I= 5.4); 404.9 (I= 4.7)

Tabelle 3.7.5 Zusammenfassung der ^{31}P -NMR-Ergebnisse (in ppm, $J_{\text{P,P}}$ in Hz in Klammern und Intensitäten) bei der Umsetzungen von **29a** mit CpTiCl₃ in verschiedenen Molverhältnissen.

Beim Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** ist anhand der beobachteten Ergebnisse eine vielfältige Reaktivität gegenüber Übergangsmetallverbindungen zu erkennen. Ebenfalls auffällig ist die Tatsache dass bei allen Umsetzungen bis auf die Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid eine Wasserstoff-Abstraktion stattfindet. Diese Wasserstoff-Abstraktion geht aus dem Auftreten des tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **3** (bzw. des Isomers **53b**) hervor. Die Aufreinigung der entstandenen Komplexe wird durch die Entstehung der NH-Aminophosphaalkene **3** und **53b** überaus erschwert. Trotzdem werden die erhaltenen ^{31}P -NMR-Daten interpretiert.

Die Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse bei den Umsetzungen vom Amidophosphaalken **26b** mit Silberchlorid und Kupfer(I)chlorid zeigt die variable Reaktivität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions. Während die ^{31}P -NMR-Kontrolle nach der Umsetzung mit Silberchlorid auf einen *P*-nukleophilen Angriff auf das Silberatom hindeutet, lässt sich die extrem zu tiefem Feld verschobene ^{31}P -NMR-Verschiebung nach der Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid durch einen *C*-nukleophilen Angriff an Kupfer unter Entstehung einer P=N-Doppelbindung erklären.

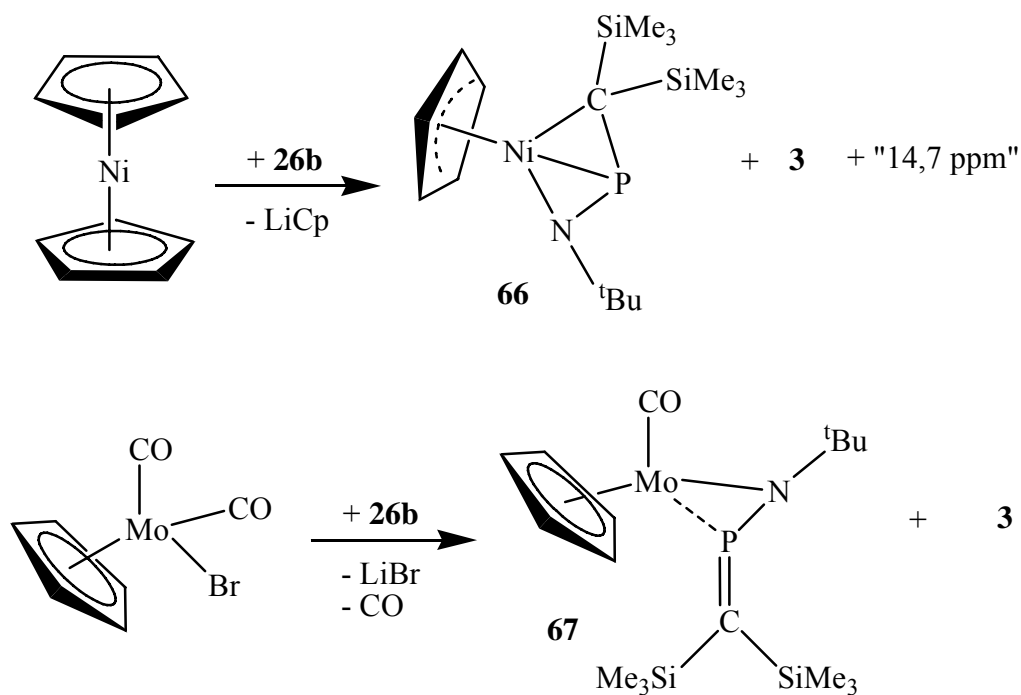


Schema 3.7.28 Postulierte Strukturen für Verbindungen **64** und **65**.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 286.1$ ppm für Verbindung **64** ist im Einklang mit den typischen Werten für eine η^1 -Metall-Phosphaalken-Bindung über das Elektronenpaar am Phosphor (fungiert in diesem Fall als σ -Donor) unter Erhaltung der

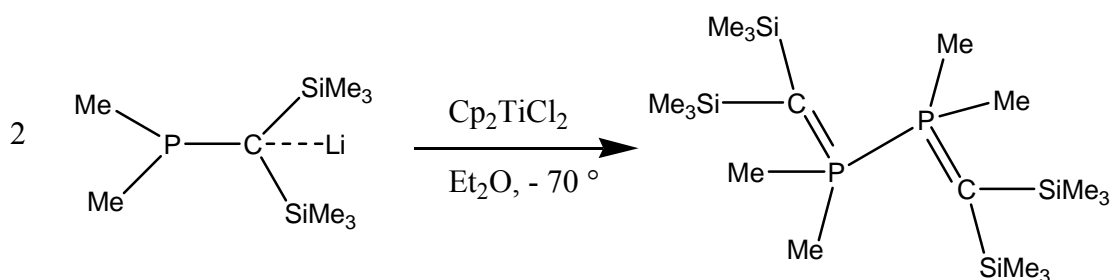
P=C-Doppelbindung^[62]. Darüber hinaus entspricht die Kopplungskonstante von 654.7 Hz einer direkten P-Ag-Bindung^[135], was die Annahme der postulierten Struktur nahe legt. Von Verbindung **65** wurden nach der Aufarbeitung grüne Kristalle erhalten, die sich allerdings als nicht geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen.

Weniger selektiv verlief die Umsetzung von Verbindung **29b** mit Nickelocen, bei der neben der Resonanz für Verbindung **3**, zwei weitere Signale im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta = 14.7$ ppm und $\delta = 75.2$ ppm gefunden wurden. Die ³¹P-NMR-Verschiebung lässt sich durch eine η^3 -Koordination des Allylsystems erklären, was möglicherweise der postulierten Verbindung **66** entsprechen könnte. Für die Resonanz bei $\delta = 14.7$ ppm konnte keine Zuordnung getroffen werden. Die Umsetzung vom Amidophosphaalken **29b** mit CpMo(CO)₃Br verlief hingegen viel selektiver und zeigte im ³¹P-NMR eine Analogie zu der Umsetzung mit Silberchlorid. Neben dem entsprechenden Signal von Verbindung **3** wurde lediglich eine weitere Resonanz bei $\delta = 286.0$ ppm im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet. Die relative Tieffeldverschiebung gibt Hinweise auf den Erhalt der P=C-Doppelbindung nach der Bildung des Komplexes **67**.



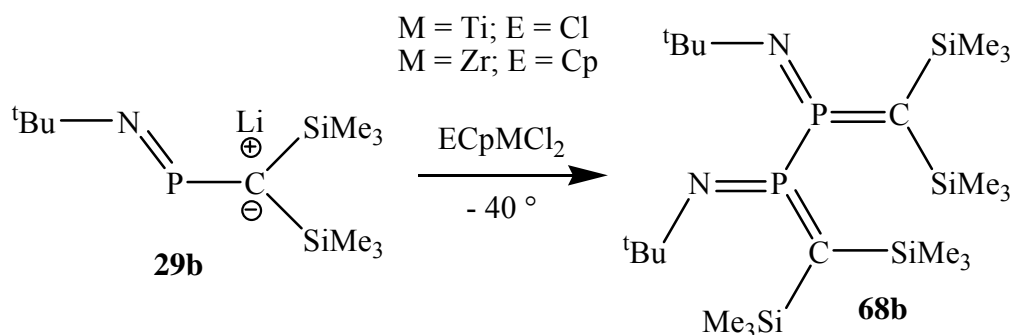
Schema 3.7.29 Postulierte Reaktionswege für die Umsetzungen von **29b** mit Nickelocen und $\text{CpMo(CO)}_3\text{Br}$.

Schließlich wurde die Reaktivität des Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **29b** gegenüber Cyclopentadienyl-haltigen Übergangsmetallkomplexen der Gruppe IV untersucht. Hierzu wurde Verbindung **29b** mit CpTiCl_3 und Cp_2ZrCl_2 umgesetzt. Karsch et al. berichteten im Jahr 1993 über die Dimerisierung eines Phosphinomethanids durch Reaktion mit Titanocendichlorid^[136].



Schema 3.7.30 Cp_2TiCl_2 -Induzierte Dimerisierung eines Phosphinomethanids von Karsch^[136].

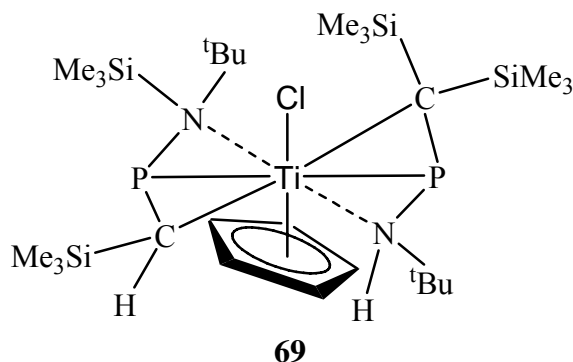
Obgleich es sich bei dem Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan **29b** um ein Amidophosphaalken handelt, könnte der $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindungscharakter bei den Umsetzungen mit den zu Cp_2TiCl_2 analogen Verbindungen CpTiCl_3 und Cp_2ZrCl_2 , eine bedeutsame Rolle spielen.



Schema 3.7.31 Mögliche ECpMCl_2 -Induzierte Dimerisierung von Verbindung **29b**.

Anhand der ^{31}P -NMR-Spektren waren die zwei Aminophosphaalkene **3** und **53b** die einzigen gemeinsamen Produkte beider Umsetzungen. Bei der Umsetzung mit CpTiCl_3 wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich zwei Sätze von Dubletts zentriert bei $\delta = 42.2$ ppm und $\delta = 140.2$ ppm mit einer Aufspaltung von 140 Hz beobachtet. Diese Kopplungskonstante könnte möglicherweise mit der Anwesenheit zweier nicht äquivalenter über ein Titanatom verbrückter Phosphoratome einhergehen.

Diese Resonanzen könnten möglicherweise Verbindung **69** zugeordnet werden. Die Bildung der vorgeschlagenen Verbindung **69** impliziert mehrere Schritte, wie die Wasserstoffabstraktion zu den Verbindungen **3** und **53b** und die anschließende Komplexierung der entstandenen Aminophosphaalkene.



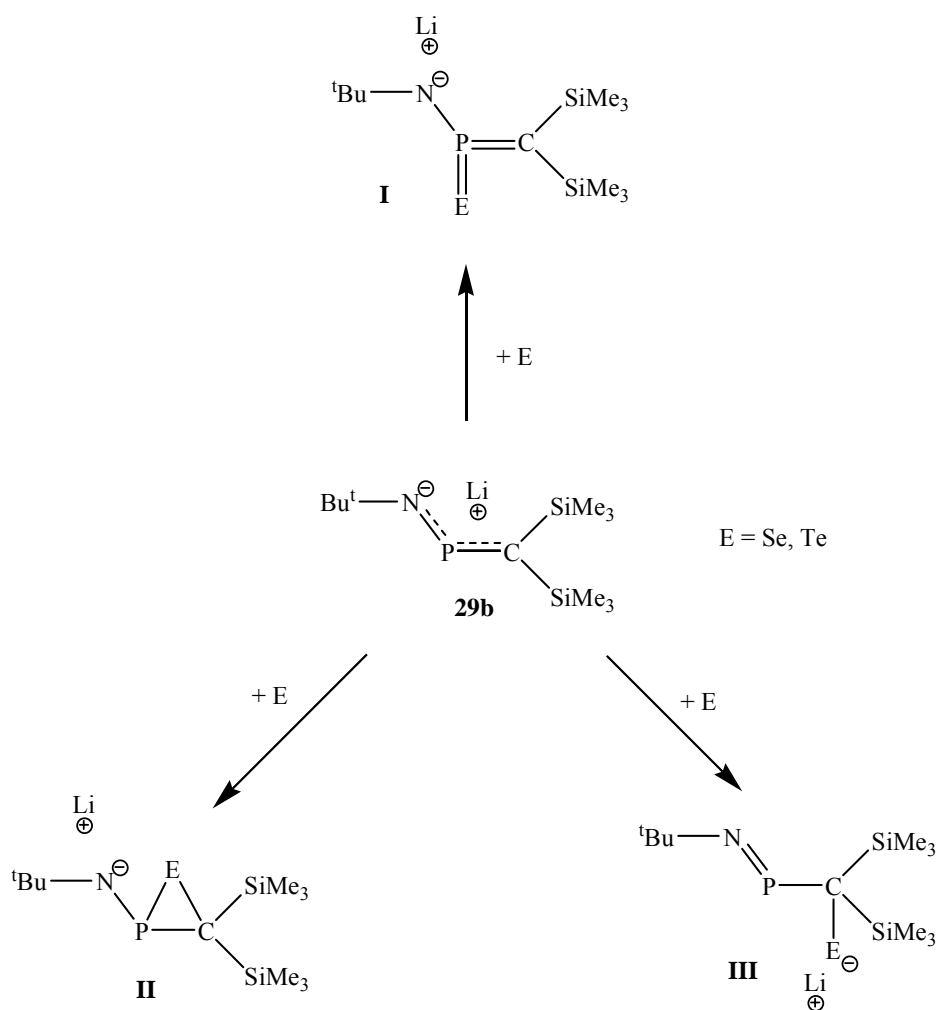
Schema 3.7.32 Postulierte Struktur für Verbindung **69**.

Nach der Umsetzung von Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan **29b** mit Cp_2ZrCl_2 wurden durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie lediglich die zwei Aminophosphaalkene **3** und **53b** neben dem nicht umgesetzten Lithium-amidophosphaalken **29b** nachgewiesen.

Was die Umsetzungen des Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphans **29a** mit CpTiCl_3 betrifft, verlaufen die Reaktionen noch weniger selektiv als die von Verbindung **29b**. Wiederum wurden die entsprechenden Aminophosphaalkene **4** und **53a** durch ^{31}P -NMR-Kontrolle nachgewiesen (Verbindung **4** weist eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 322 \text{ ppm}^{[55]}$ auf, während Verbindung **53a** bei einer Resonanzlage von $\delta = 309 \text{ ppm}^{[137]}$ erscheint). Neben den Resonanzen dieser zwei Aminophosphaalkene wurden viele weitere Signale detektiert, deren Natur ungeklärt blieb.

3.7.6 Umsetzungen mit Chalkogenen

In folgenden Abschnitt werden die Umsetzungen des Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen] phosphans **29b** mit Selen und Tellur vorgestellt. Das 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion bietet elementaren Chalkogenen viele Angriffsmöglichkeiten (siehe Schema 3.7.34).



Schema 3.7.33 Reaktionsmöglichkeiten der Verbindung **29b** mit elementaren Chalkogenen.

Bei Angriff des Chalkogens am Phosphor sind zwei Möglichkeiten denkbar. Es könnte eine $\sigma^2\lambda^3 \rightarrow \sigma^3\lambda^5$ -Oxidation des Phosphors stattfinden (**I**), eine [2+1]-Cycloaddition an die P-C-Bindung wäre ebenfalls möglich (**II**). Aufgrund des delokalisierten Charakters des 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions kann das Chalkogen auch am Kohlenstoff angreifen (**III**), was zum Selenol (bzw. Tellurol) führt. In der folgenden Tabelle werden die erhaltenen Ergebnisse im ^{31}P -NMR-Spektrum bei den Umsetzungen vom Lithium-tert-

butylamido-[bis(trimethylsilyl)-methylen]phosphan **29b** mit Selen und Tellur in Tetrahydrofuran zusammengefasst.

Chalkogen	³¹ P-NMR-Verschiebungen (in ppm) der beobachteten Signale
Selen	- 3.9 (I = 8); 30.4 (I= 6.7) 43.9 (I = 12)
Tellur	-44.8 (I= 3); 307.7 (I= 12)

Tabelle 3.7.6. Zusammenfassung der ³¹P-NMR-Resonanzen (in ppm, in Klammern sind die Intensitäten angegeben) bei der Umsetzungen von **29b** mit Chalkogenen.

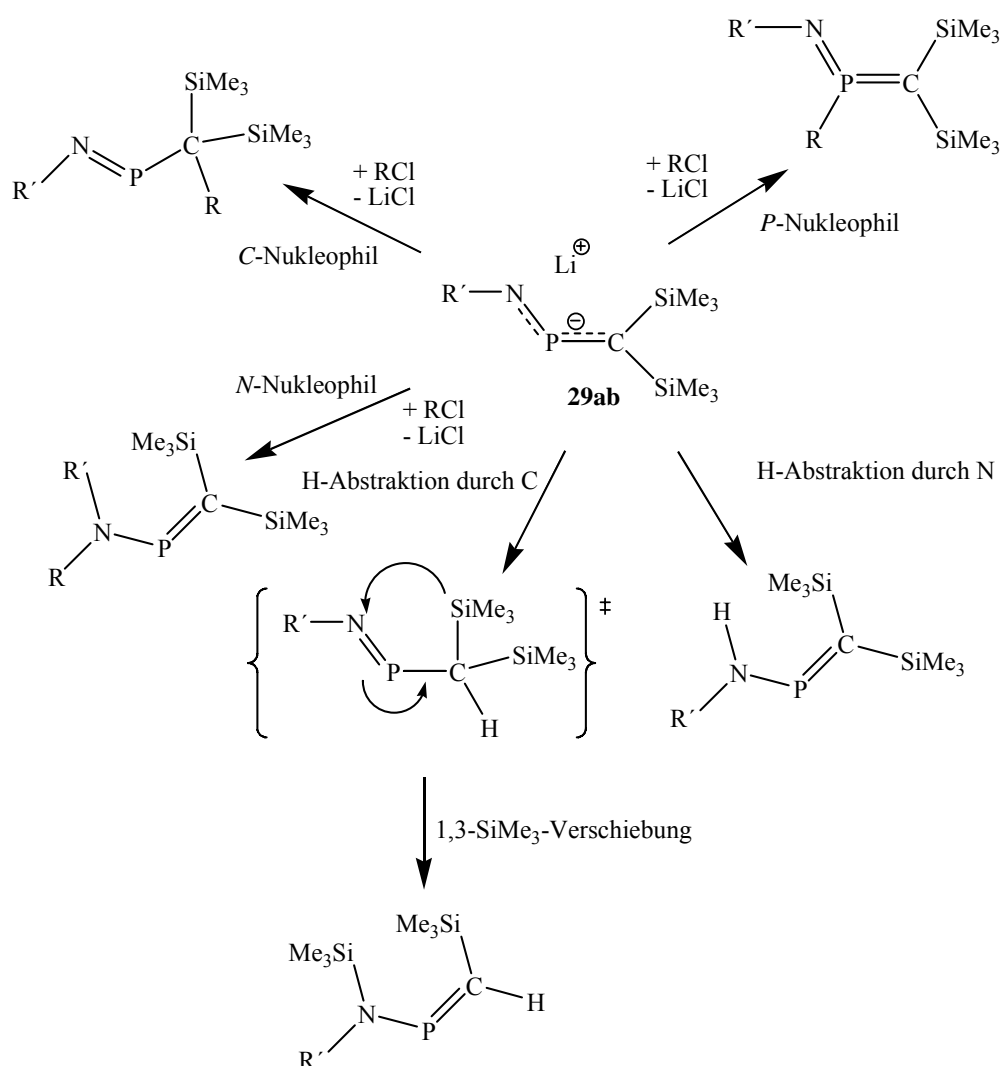
Bei der Umsetzung mit elementarem Selen wurden drei Signale im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet, wobei die Resonanz bei $\delta = 43.9$ ppm, dem Hauptprodukt zuzuordnen ist. Die Resonanzlage deutet auf ein $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoratom nach Reaktionsmodus **I** hin. Möglicherweise entspricht das zu Hochfeld verschobene Signal bei $\delta = -3.9$ ppm dem Selenaphosphiran aus der [2+1]-Cycloaddition **II** (Mahnke berichtete 2000 über Selenaphosphirane mit ³¹P-NMR-Verschiebungen der 3-Ring-Phosphoratome von -6 bis -100 ppm^[80]). Die beobachteten Selenatelliten mit einer Kopplungskonstante von $J_{P,Se} = 280$ Hz stimmen ebenfalls mit Mahnkes Daten überein^[80]. Das Signal bei $\delta = 30.4$ ppm konnte nicht zugeordnet werden.

Die Umsetzung von Verbindung **29b** mit elementarem Tellur verlief wesentlich selektiver als die mit Selen. Bemerkenswerterweise entstand das tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** als Hauptprodukt. Neben der Resonanz für Verbindung **3** wurde im ³¹P-NMR-Spektrum ein weiteres Signal mit geringerer Intensität bei $\delta = -44.8$ ppm beobachtet. Die ³¹P-NMR- Hochfeld-Verschiebung ist typisch für phosphorhaltige Dreiringsysteme^[80]. Demzufolge entspricht die Resonanz dem [2+1]-Cycloadditionsprodukt (Reaktionsmodus **II**).

Die Entstehung des tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **3** bei der Umsetzung mit Tellur bestätigt die Vermutung, dass es sich bei der Bildung der Verbindung **3** (bzw. **56b**) um eine *H*-Abstraktion aus dem Lösungsmittel handelt.

3.7.7 Zusammenfassung der Reaktionsmöglichkeiten der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen

Bei den beschriebenen Umsetzungen der Lithiumamidophosphaalkene **29a** und **29b** mit verschiedenen Reagenzien wurde die vielfältige Reaktivität des 1-Aza-2-phosphaallyl-Systems bestätigt.



Schema 3.7.34 Überblick über die Reaktionsmöglichkeiten der 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen mit verschiedenen Reagenzien RCl.

Bei den durchgeführten Umsetzungen fungierten die Lithiumamidophosphaalkene **29a** und **29b** als *N*-, *C*- oder *P*-Nukleophile. Darüber hinaus wurden zahlreiche Beispiele gefunden, bei denen das Lösungsmittel von dem 1-Aza-2-phosphaallyl-Anion deprotoniert wurde, wobei ein Aminophosphaalken entsteht. Die

Wasserstoffabstraktion kann wiederum *N*- oder *C*- nukleophil verlaufen, was sich in der Natur der gebildeten Aminophosphaalkene widerspiegelt. So erhält man das Aminophosphaalken **3** (bzw. **4**) im Falle eines *N*-nuklephilen Angriffs, während *C*-nukleophile Deprotonierungen unter 1,3-Silyl-Umlagerung zum Aminophosphaalken **56b** (bzw. **56a**) führen.

Über welchen Reaktionsweg die Umsetzungen verlaufen hängt stark vom Reaktionspartner und von Substitutionsmuster (sowohl am Kohlenstoffatom als auch am Stickstoffatom) ab.

3.8 Alternative Synthesenwege für 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen

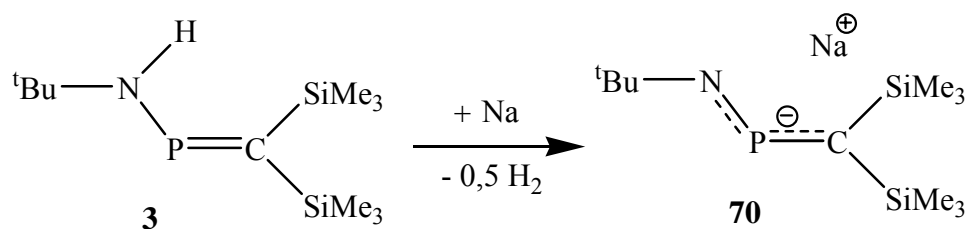
Im Kapitel 3.6 wurde die Synthese von Lithiumamidophosphaalkene durch Deprotonierung von NH-Aminophosphaalkene mit Lithiumdiisopropylamid beschrieben. Das Auftreten von Nebenreaktionen mit nicht umgesetztem LDA und die Möglichkeit, dass das entstandene Diisopropylamin als Wasserstoffquelle fungiert (siehe 3.7.2), ermutigte dazu, die Verwendbarkeit weiterer Metallierungsmittel als Zugang zu 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen zu untersuchen. Außerdem stellte sich die Frage, ob schwerere Metalle wie Natrium oder Kalium) als Gegenionen bessere Kristallisationseigenschaften aufweisen. Demzufolge wurden eine Reihe von Umsetzungen von Verbindung **3** (bzw. **4**) mit verschiedenen Deprotonierungsmitteln wie Natrium, Lithium(bis(trimethylsilyl)amid, Lithium, Dimethylzink, Kalium-tert-butoxid und Kaliumhydrid durchgeführt. Die im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Ergebnisse sind in Tabelle 3.8.1 zusammengefasst.

Metallierungsmittel	Verbindung 3	Verbindung 4
Na	429.7 (Toluol*)	n. d.**
LiN(SiMe ₃) ₂	Keine Umsetzung	422.3
Li	Keine Umsetzung	n. d.
ZnMe ₂	-41.0 (I= 12); 11.7 (I= 2.6); 33.0 (I= 2)	n. d.
KO ^t Bu	406.7	5.7 (I= 4.2); 134.5 (I= 3.6); 404.4 (I= 12)
KH	n. d.	411.1

Tabelle 3.8.1. Überblick der erhaltenen Ergebnisse im ^{31}P -NMR (in ppm) bei den durchgeführten Metallierungen von Aminophosphaalkenen **3** und **4**. * Für andere Lösungsmitteln siehe Tabelle 3.8.2.

** n. d. = nicht durchgeführt.

Die Umsetzung vom tert-Butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** mit elementarem Natrium lieferte unter Wasserstoffentwicklung das Natrium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **70**.



Schema 3.8.1. Metallierung von Verbindung **3** mit elementarem Natrium.

Die Umsetzung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Diglyme, Tetraglyme und PMTDA durchgeführt. Nach zweistündigem Refluxieren wurden die Reaktionsmischungen ^{31}P -NMR spektroskopisch untersucht, wobei sich herausstellte, dass die Deprotonierung nur in Toluol und THF gelingt, während bei den anderen Lösungsmitteln Nebenreaktionen auftreten.

Lösungsmittel	^{31}P -NMR(C_6D_6 , 200 MHz) δ [ppm]=
Toluol	429.7
THF	417.7
Diglyme	381.5; 270.2; 21.2
Tetraglyme	270.1; 21.3; 15.6
PMTDA	273.9; 22.0; 16.4

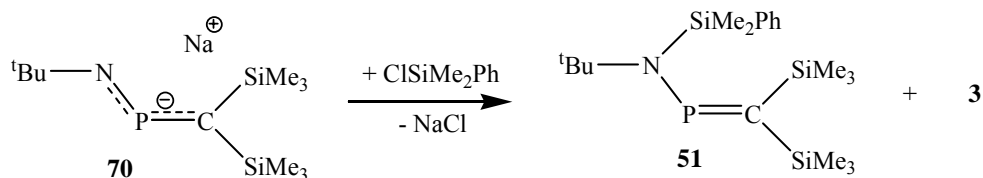
Tabelle 3.8.2. Beobachtete Ergebnisse im ^{31}P -NMR (in ppm) bei den Metallierungen von **3** mit Natrium in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bemerkenswert ist die Tatsache dass die Resonanz von Lithium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **29b** in Toluol und in THF circa 15 ppm zu höherem Feld verschoben ist (siehe Kapitel 3.6.1).

Versuche, das Natrium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **70** umzukristallisieren, blieben erfolglos. Auch der Zusatz von makrocyclischen Polyethern 15-Krone-5 und 18-Krone-6 führte nicht zu kristallinen Produkten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde die erwartete Hochfeldverschiebung der Signale beobachtet.

Im folgende sollten die Reaktivitäten von **70** und **29b** verglichen werden. Insbesondere sollte die Frage geklärt werden, ob das bei Erzeugung von **29b** entstandene

Diisopropylamin die Wasserstoffquelle darstellt, die zur Bildung des Aminophosphaalkens **3** (bzw. **53b**) führt (siehe Schema 3.7.15 im Kapitel 3.7.2). Hierzu wurde das Natrium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **70** bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Chlordimethylphenylsilan umgesetzt.



Schema 3.8.2. Umsetzung von Verbindung **70** mit Chlordimethylphenylsilan.

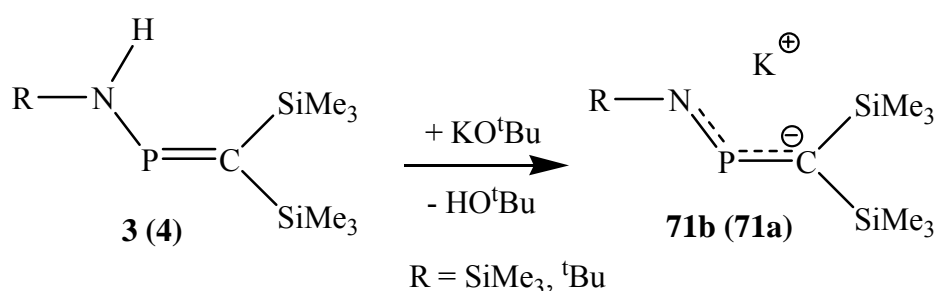
Nach zwölfstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei die Entstehung eines Gemisches festgestellt wurde. Das Hauptprodukt des Gemisches war das Aminophosphaalken **51**, während Verbindung **3** zu einem Drittel entstanden war. Die Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit denen der Umsetzung von **29b** mit Chlordimethylphenylsilan zeigt, dass in Falle des Natriumamidophosphaalkens **70** der *N*-nukleophile Angriff wesentlich mehr Gewicht als die Wasserstoffabstraktion aufweist. Bei der Umsetzung vom Lithiumamidophosphaalken **29b** hingegen, entstand das aus der Wasserstoffabstraktion gebildete Aminophosphaalken **3** als Hauptprodukt (siehe Tabelle 3.7.1 im Kapitel 3.7.2). Anhand dieser Ergebnisse wurde das Diisopropylamin als Wasserstoffquelle für die Bildung der Verbindung **3** (bzw. **53b**) ausgeschlossen.

Bei Verwendung des Lithium[bis(trimethylsilyl)]amids als Deprotonierungsmittel spielte die unterschiedliche Acidität der Aminophosphaalkene **3** und **4** eine entscheidende Rolle für das Ergebnis der Umsetzungen. Während die Deprotonierung des acideren Trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans **4** selektiv zum Lithiumamidophosphaalken **29a** führte, konnte man hingegen in Falle des Aminophosphaalkens **3** keine Umsetzung feststellen.

Auch nach der Umsetzung vom Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **3** mit elementarem Lithium konnte man im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Deprotonierung beobachten. Das elementare Lithium erwies sich im Gegensatz zum elementaren Natrium als zu wenig reaktiv für die Deprotonierung der Verbindung **3**. Demgegenüber zeigte das Dimethylzink eine ausreichende Reaktivität mit Verbindung

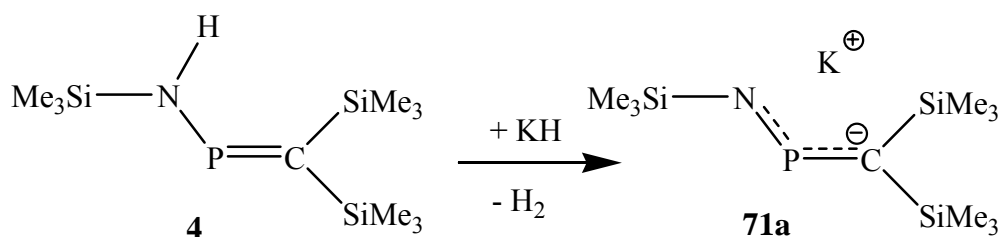
3, was jedoch zu einem Gemisch führte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden mehrere Signale im Hochfeldbereich beobachtet (siehe Tabelle 3.8.1), deren Identität ungeklärt blieb.

Wesentlich bessere Ergebnisse lieferte die Umsetzung vom Aminophosphaalken **3** mit Kalium-tert-butoxid die selektiv zum Kalium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **71b** führte. Nach zwölfstündigem Rühren wurde die entstandene gelbe Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine einzige Resonanz bei $\delta = 406.7$ ppm beobachtet wurde.



Schema 3.8.3. Metallierung von Verbindungen **3** und **4** mit Kalium-tert-butoxid.

Im Falle des acideren Aminophosphaalkens **4** verlief die Reaktion nicht selektiv. Neben der Resonanz von **71a** bei $\delta = 404.4$ ppm wurden weitere Signalen beobachtet, die vermutlich Additionsprodukten vom entstandenen tert-Butanol an die P=C-Doppelbindung zuzuordnen sind. Diese Schwierigkeiten sollten durch die Deprotonierung von Trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **4** mit Kaliumhydrid umgangen werden. Die Umsetzung liefert selektiv das Kaliumamidophosphaalken **71a**. Versuche, Einkristalle von **71a** durch Zusatz von 18-Kronenether-6 zu erhalten, blieben erfolglos. Allerdings wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum die erwartete Hochfeld-Verschiebung beobachtet (nach Zusatz von 18-Kronenether-6 betrug die ^{31}P -NMR-Verschiebung $\delta = 394$ ppm).



Schema 3.8.4. Metallierung von Verbindung **4** mit Kaliumhydrid.

Natrium-amidophosphaalke **70** und Kalium-amidophosphaalkene **71ab** stellen eine weitere Klasse von interessanten Ausgangsverbindungen dar.

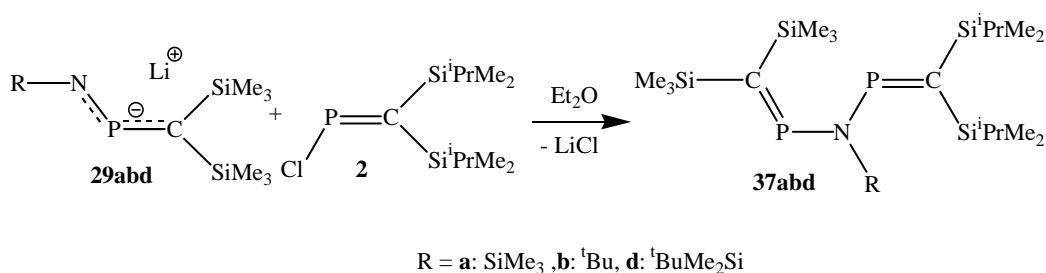
4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit teilt sich in zwei Hauptteile auf:

- Wege zur Darstellung von stickstoffverbrückten Aminophosphaalkenen (**I**).
- Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität von 1-Aza-2-phosphaallyl-Anionen (**II**).

I Zur Herstellung von Amino(bisphosphaalkenen) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{NR}$ wurden eine Reihe von etablierten Methoden der P-N Verknüpfung ausprobiert; als praktisch gangbar erwies sich allein der Weg über N-metallierte Aminophosphaalkene.

Ein wichtiger Konstitutionsbeweis wurde durch Kreuzexperimente mit dem P-Chlorphosphaalken $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ erbracht. Bei diesen Umsetzungen entstehen erstmals „unsymmetrische“ Amino-bis(phosphaalkene), die zudem von weniger Nebenprodukten begleitet werden und thermisch beständiger sind:

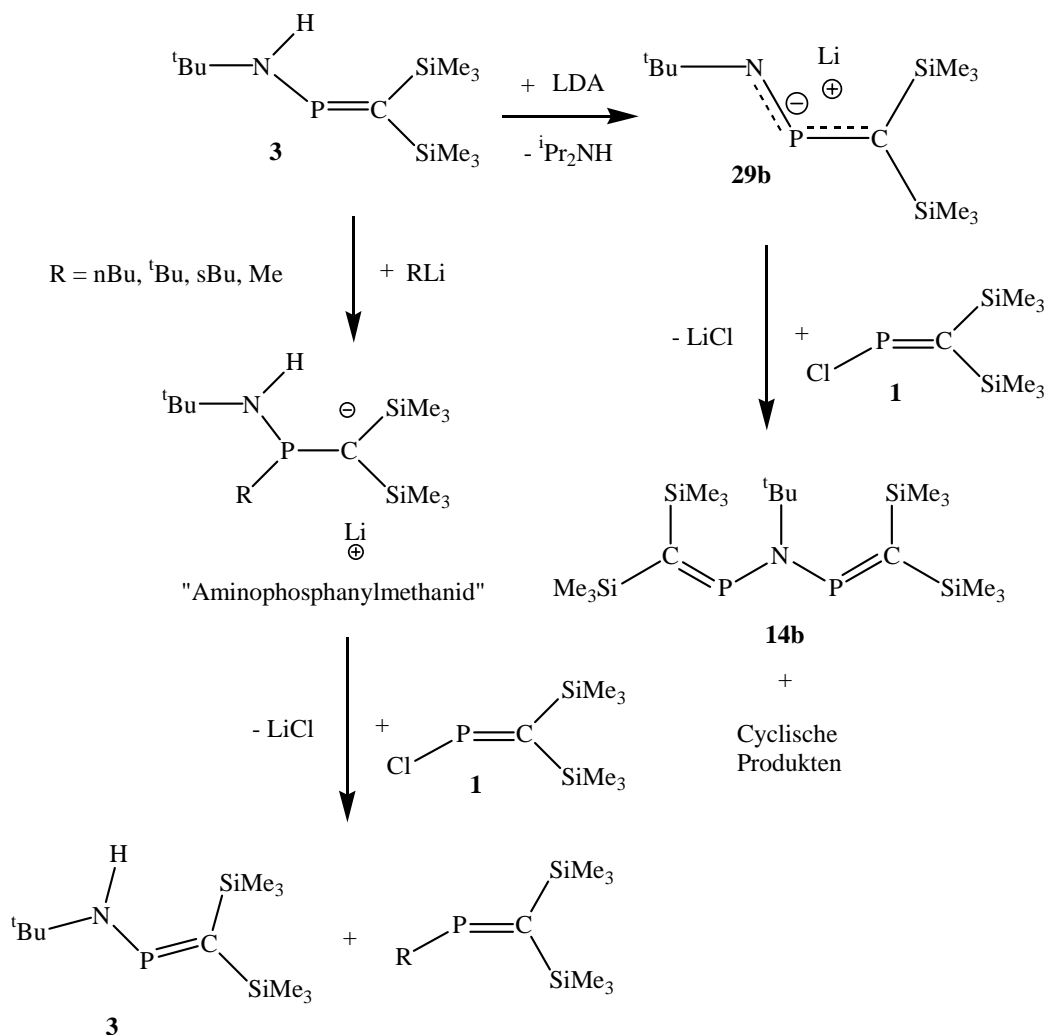


Schema 4.1 Überblick der durchgeführten gekreuzten Experimente.

Diese neuen Verbindungen **37a**, **37b** und **37d** geben in ³¹P-NMR-Spektren charakteristische AX-Muster mit Kopplungskonstanten ²J_(PP) in der Größenordnung von 16 bis 20 Hz.

Auf dem Weg zu den Zielverbindungen und bei Untersuchungen zu Vorgängen bei der Entstehung von Nebenprodukten wurden eine Reihe interessanter Entdeckungen gemacht.

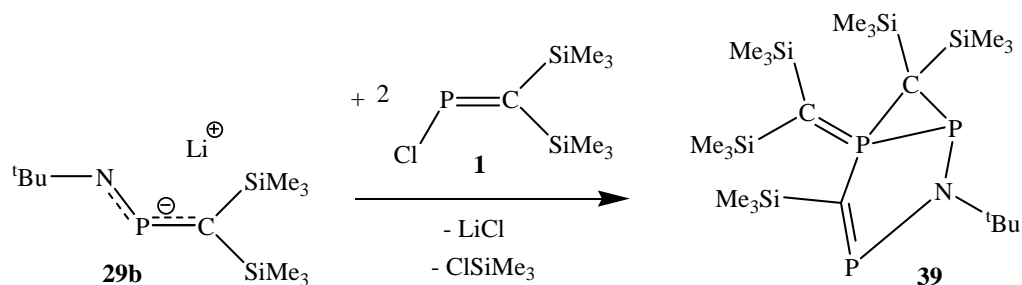
- Rasche Übertragung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen und Chloratomen zwischen Phosphaalkeneinheiten.
- N-C Trimethylstannylgruppen-wanderung bei Umsetzung von ${}^t\text{BuN}(\text{SnMe}_3)_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$, wobei das Iminophosphan ${}^t\text{BuN}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SnMe}_3$ entsteht.
- Nukleophiler Angriff von Lithiumorganylen auf das P-Atom in Aminophosphaalkenen, wobei in Konkurrenz zur NH-Deprotonierung „Lithium-aminophosphanymethanide“ entstehen, d. h. neue Anionen mit P(III) als Koordinationszahl 3.



Schema 4.2 Zusammenfassung der Reaktionsverläufe nach der Metallierung von Verbindung **3** mit Alkyllithiumverbindungen (links) und mit LDA (rechts) so wie anschließender Zugabe von Chlorphosphaalken **1**.

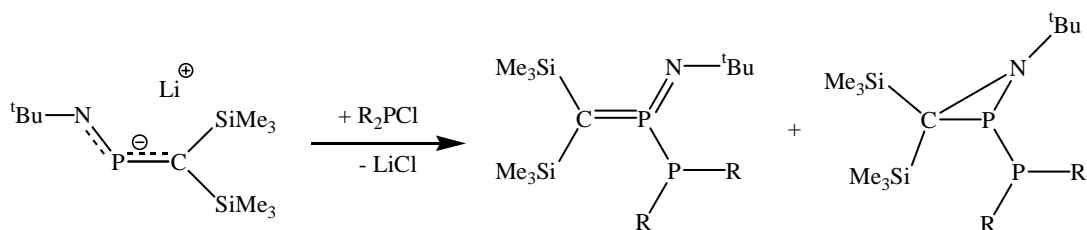
II Das bemerkenswerte Auftreten von Produkten mit P-P-Bindung im Verlauf von Versuchen zur Synthese von stickstoffverbrückten Bis(phosphaalkenen) gab Anlass zum weitergehenden Studium des reaktiven Verhaltens von Amido[bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan]-Anionen, insbesondere:

- 1:2 Umsetzung von **29b** mit **1**



Schema 4.3 1:2- Umsetzung von Verbindung **29b** mit dem Chlorphosphaalken **1**.

- Umsetzung von **29b** mit Chlorsilanen, -germanen und -stannanen
- Umsetzung von Amidophosphaalkenen mit R_2PCl



Schema 4.4 Umsetzungen von Verbindung **29b** mit Diorganylchlorphosphanen.

Damit sind zahlreiche Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen gegeben, wie z. B. Erproben, neuen PNP-Liganden in der Katalyse.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk-Technik). Als Inertgas wurde nachgereinigter Stickstoff verwendet (BTS-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Sicapente mit Indikator, E. Merck, Darmstadt). Die verwendeten Glasapparaturen wurden im Hochvakuum (0.01-01 mbar) ausgeheizt und anschließend mit Inertgas befüllt. Zur Abtrennung von Feststoffen wurden, sofern nicht anderes vermerkt, Umkehrfritten verwendet.

5.1.2 Meß- und Analysemethoden

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen sind im Analysenlabor des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt worden.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgten in den NMR-Laboratorien der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Es wurde entweder ein AC-200-Spektrometer (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz, ^{29}Si : 39.8 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz, ^{119}Sn : 74.6 MHz,) oder ein AM-400-Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{29}Si : 79.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz) der Firma Bruker verwendet.

Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Nur Absolutwerte der Kopplungskonstanten sind angegeben. Soweit nicht anderes vermerkt, wurde C_6D_6 als deuteriertes Lösungsmittel verwendet. Bei der Verwendung anderer

deuterierter Lösungsmittel sind diese bei den NMR-Daten unter Angabe der chemischen Verschiebung angegeben.

Röntgenstrukturanalyse

Die kristallographischen Untersuchungen wurden auf einem (Dreikreis)-Flächendetektorsystem Bruker SMART 1000 CCD am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mittels des Programms SHLEXL-97.

5.1.3 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[141] bzw. mit SPS-Anlage getrocknet und über Natriumdraht oder Molsieb in Braunglasflaschen unter Inertgasatmosphäre gelagert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

12 - Krone - 4, 15 – Krone - 5, 18 – Krone – 6, Ammoniak, Bortrifluorid-etherat, tert-Butylamin, Tert-butylchlorid, Tert-butyldimethylchlorsilan, n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan), s-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan), t-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan), Chlorisopropyldimethylsilan, Chlordimethylphenylsilan, Chlortrimethylsilan, DBO, Diethylamin, Diisopropylamin, Diphenylchlorphosphan, Hexamethyldisilazan, Isopropylchlorid, Kaliumhydrid, Kalium-tert-butoxid, Kupfer(I)-chlorid, Lithium, Lithiumnitrid, Lithium-diisopropylamid (2 M Lösung in THF/Heptan), Magnesium (Späne für Grignardsynthesen), Magnesiumsulfat, Methyljodid, Methyl-lithium (1.6 M Lösung in Diethylether), Natrium, Natriumfluorid, Natriumiodid, Phosphortrichlorid, 6 M Salzsäure, Selen, Silberchlorid, Silberfluorid, Tellur, Tetra-n-butylammoniumfluorid (1.1 M Lösung im THF), Triethylamin, Trimethylchlorstannan, Trimethylsilyldimethylamin, Trimethylsilyltriflat und Trimethylzinnchlorid.

Folgende Chemikalien standen dem Arbeitskreis zur Verfügung:

Nickelocen, $\text{CpMo(CO)}_3\text{Br}$, CpTiCl_3 (Dr. Andreas Kunst), Cp_2ZrCl_2 (Dr. Andreas Kunst), Trime-thylchlorgerman (Dr. Emma Seppälä) und N,N-Bis(trimethylsilyl)-methylamin (Dr. Mathias Freytag).

Folgende Chemikalien wurden entsprechend den Literaturvorschriften synthetisiert:

Tris(trimethylsilyl)amin^[142], Tris(trimethylstannyl)amin^[143], Di-*t*-butylchlorphosphan, Diisopropylchlorphosphan^[146], Isopropyltertbutylchlorphosphan^[147], Dimethyltert-butyl-silylamin^[144], Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin^[145] und Trimethylsilyldiisopropylamin.^[148]

5.1.4 Entsorgung

Die Entsorgung der Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften (gemäß der Gefahrstoffverordnung) unter dem Laborabzug und mit entsprechender Schutzkleidung durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

Alkalimetallreste aus Reaktionsrückständen und der Lösungsmittelaufbereitung wurden vorsichtig zunächst mit Isopropanol, dann mit Ethanol in die Alkoholate überführt. Unter Kühlung wurden die so erhaltenen Lösungen mit einem Überschuss an Wasser versetzt und anschließend mit 15%iger Salzsäure neutralisiert. Der Rückstand wurde eingeeengt und in fester Form der Entsorgung zugeführt.

Die Phosphane wurden vorsichtig mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert und so in stabilere und weniger giftige Phosphanoxide überführt. Der Rückstand wurde eingeeengt und in fester Form der Entsorgung zugeführt.

5.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.2.1 P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (1)

Zunächst wurde Bis(trimethylsilyl)chlormethan nach Literaturvorschrift^[53] in einer Eintopfsynthese aus Dichlormethan und Chlortrimethylsilan dargestellt. Dieses wurde dann in THF zur entsprechenden Grignardverbindung umgesetzt und die erhaltene Lösung zu Phosphortrichlorid in Diethylether getropft^[149]. Das so erhaltene Bis(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan^[150] wurde als Rohprodukt in Triethylamin

aufgenommen, wodurch sich das Produkt **1** durch baseninduzierte Chlorwasserstoffeliminierung^{[52][95]} innerhalb von drei Tagen bildete. Produkt **1** wurde durch zweimaliges Filtrieren über Celite® 535 und einer anschließenden fraktionierten Destillation in ca. 80%iger Ausbeute erhalten.

Kp: 45 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 345.2

5.2.2 P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphan (2)

Zunächst wurde Bis(isopropyldimethylsilyl)chlormethan nach Literaturvorschrift^[54] in einer Eintopfsynthese aus Dichlormethan und Chlorisopropyldimethylsilan dargestellt. Dieses wurde dann in THF zur entsprechenden Grignardverbindung umgesetzt und die erhaltene Lösung zu Phosphortrichlorid in Diethylether getropft^[54]. Das so erhaltene Bis(isopropyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan^[54] wurde als Rohprodukt in DBO aufgenommen, wodurch sich das Produkt **2** durch baseninduzierte Chlorwasserstoffeliminierung innerhalb von drei Tagen bildete. Produkt **2** wurde durch zweimaliges Filtrieren über Celite® 535 und einer anschließenden fraktionierten Destillation in ca. 75%iger Ausbeute erhalten.

Kp: 65 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 343.5

5.2.3 Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (3)

Zu einer Lösung von 5,6g (25mmol) **1** und 2,6g (26 mmol) Triethylamin in 50 mL Pentan wurden bei – 40°C unter Rühren 1,8g (25mmol) tert- Butylamin in 10ml Pentan zutropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12h nachgerührt und vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde fraktioniert destilliert, wobei das Tert-butylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan **3** in ca. 60%iger Ausbeute erhalten wurde.^[55]

Kp: 55 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 308.1

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm] = - 3.8 (d, 44 Hz) - 10.8 (d, 9 Hz)

5.2.4 Trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (4)

5.6g (25mmol) von **1** und 4g (25mmol) Hexamethyldisilazan wurden in einer Mischung aus 10mL Triethylamin und 40mL Dichlormethan 24h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert, wobei das Trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **4** in ca. 55%iger Ausbeute erhalten wurde. ^[55]

Kp: 65 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 322.3

5.2.5 Bis(trimethylsilyl)amino- [bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (5)

Zu einer Lösung von 5.60 g (25 mmol) **1** in 50 ml Pentan wurden bei -10°C unter starkem Rühren 25 mmol Lithium(bis(trimethylsilyl)amid) (frisch hergestellt aus 4g Hexamethyldisilazan und 15.6ml 1.6 M nButyllithium) gelöst in 30 ml Pentan, getropft. Es wurde 1 h bei -10°C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wurde vom ausgefallenen Salz abfiltriert und nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert, wobei das Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **5** in ca. 60%iger Ausbeute erhalten wurde. ^[59]

Kp: 75 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 385.4

5.2.6 Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (6)

Zu einer Lösung von 5.60 g (25 mmol) **1** in 50 ml Pentan wurden bei -10°C unter starkem Rühren 25 mmol Lithiumdiisopropylamid (frisch hergestellt aus 2.2g Diisopropylamin und 15.6ml 1.6 M nButyllithium) gelöst in 30 ml Pentan, getropft. Es

wurde 1 h bei -10°C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wurde vom ausgefallenen Salz abfiltriert und nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert, wobei das Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **6** in ca. 40%iger Ausbeute erhalten wurde.^[56]

Kp: 90 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 310.6

5.2.7 Diethylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (7)

Zu einer Lösung von 5.6g (25 mmol) **1** und 2.6g (26 mmol) Triethylamin in 50mL Pentan wurden bei – 40°C unter Rühren 25mmol Diethylamin in 10ml Pentan zugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12 h gerührt und vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde fraktioniert destilliert.^[55]

Kp: 55 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 333.6

5.2.8 Dimethylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (8)

Zu einer Lösung von 5.6g (25 mmol) **1** in 50 ml Pentan wurden bei 0 °C unter Rühren 2.97g (25 mmol) Trimethylsilyldimethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden das entstandene Trimethylchlorsilan und das Lösungsmittel abgezogen und den Rückstand als gelbe Flüssigkeit fraktioniert in ca. 65%iger Ausbeute destilliert.^[67]

Kp: 45 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 330.2

5.2.9 t-Butyldimethylsilylamino- [bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (9)

In 30 mL Diethylether wurden 2.25 g (17 mmol) tert-Butyldimethylsilylamin^[144] und 10.7 mL 1.6 M n-Butyllithium bei einer Temperatur von 0°C zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren wurde die Reaktionsmischung auf – 40°C abgekühlt und 3.8 g (17 mmol) **1** zugetropft. Nach 12 Stunden Rühren wurde Diethylether abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben, wodurch Lithiumchlorid ausfiel. Nach Filtration durch Celite[®] 545 und Abziehen des Pentans wurde durch fraktionierte Destillation das Produkt **9** als gelbe Flüssigkeit in ca. 70%iger Ausbeute erhalten.^[67]

Kp: 80 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 324.1

5.2.10 t-Butyl-(trimethylsilyl)-amino- [bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (10)

Zu einer Lösung von 5.60 g (25 mmol) **1** in 50 ml Pentan wurden bei -10°C unter starkem Rühren 25 mmol Lithium-tert-butyltrimethylsilylamid, gelöst in 30 ml Pentan, getropft. Es wurde 1 h bei -10°C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wurde vom ausgefallenen Salz abfiltriert und nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert, wobei das t-Butyl-(trimethylsilyl)-amino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **10** in ca. 60%iger Ausbeute erhalten wurde.^[55]

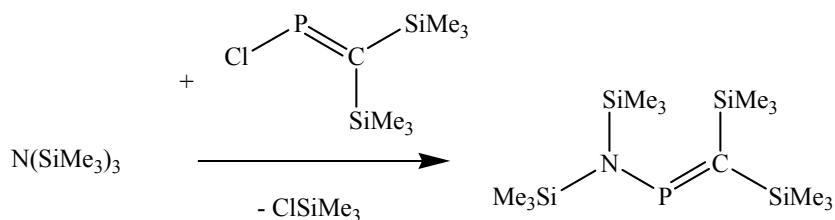
Kp: 70 °C/ 0.01 mbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 393.8

5.3 Trimethylchlorsilan Abspaltung

5.3.1 1:1- Umsetzung von **1** mit Tris(trimethylsilyl)amin



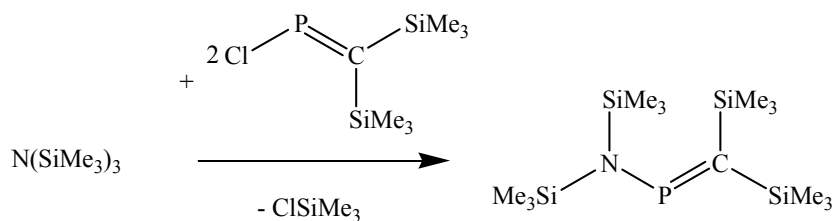
1g (4.4 mmol) **1** wurden mit 1.04g Tris(trimethylsilyl)amin^[143] (4.4 mmol) in 30 ml Diethylether 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P-NMR-Kontrolle zeigte die vollständige Umsetzung zu Verbindung **5**. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

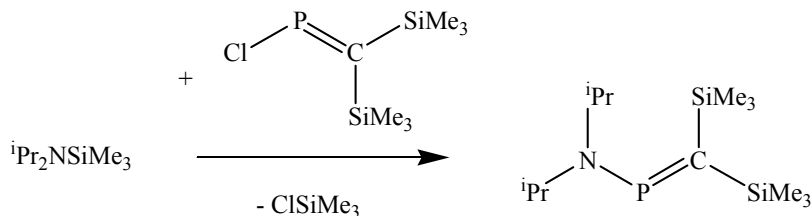
δ [ppm] = 385.1 ppm

Die Darstellung der Verbindung **5** gelingt auch durch Deprotonierung des Hexamethyldisilazans mit n-Butyllithium und nachfolgender Umsetzung mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** (siehe 5.2.5).

5.3.2 2:1- Umsetzung von **1** mit Tris(trimethylsilyl)amin



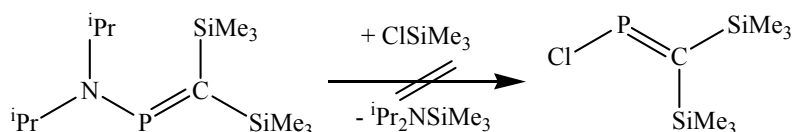
2g (8.8 mmol) **1** wurden mit 1g Tris(trimethylsilyl)amin^[143] (4 mmol) in 30 ml Diethylether 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P-NMR-Kontrolle zeigte, dass sich nur ein Äquivalent von **1** zu **5** umgesetzt hatte. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung beobachtet man die Bildung der Produkte der 1:1- Umsetzung, so wie Spuren von Verbindung **13**. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 345.2 (I = 12); 354.1 (I = 1.6); 385.6 (I = 11.4)**5.3.3 Umsetzung von 1 mit Trimethylsilyldiisopropylamin**

1 g (4.4 mmol) **1** wurden mit 1.04 g Trimethylsilyldiisopropylamin ^[148] (4.4 mmol) in 30 ml Diethylether 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P-NMR- Kontrolle zeigte die vollständige Umsetzung zu **6**. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

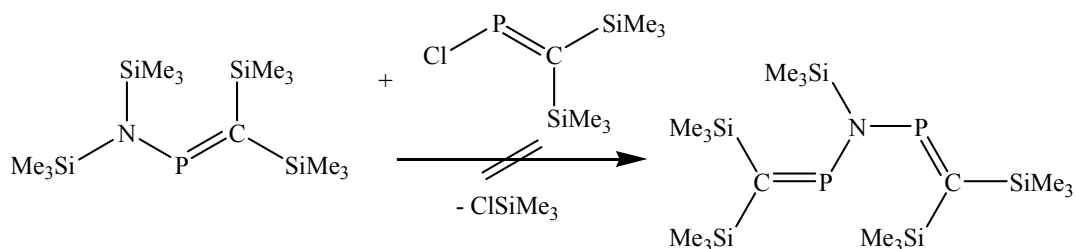
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 310.3 ppm

Die Darstellung der Verbindung **6** gelingt auch durch Deprotonierung des Diisopropylamins mit n-Butyllithium und nachfolgender Umsetzung mit P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenephosphan **1** (siehe 5.2.6).

5.3.4 Umsetzung von 6 mit Trimethylchlorsilan

1 g (4.4 mmol) **6** wurden mit 0.48 g Trimethylchlorsilan (4.4 mmol) in 30 ml Diethylether 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P-NMR-Kontrolle zeigte, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte. Das Erhitzen der Reaktionsmischung führte zu keiner Veränderung des Reaktionsverlaufs.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 310.3 ppm

5.3.5 Umsetzung von **5** mit **1**

1g (3 mmol) **5** wurden mit 0.64g (3 mmol) **1** in 30 ml Toluol 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wodurch nur die Anwesenheit der Ausgangsverbindungen **1** und **5** nachgewiesen werden konnte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde neben den zwei Ausgangsverbindungen eine dritte Resonanz bei 354 ppm mit geringer Intensität beobachtet, die Verbindung **13** zugeordnet wurde.

 ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 345.3 (I= 12); 354.5 (I= 1.2); 385.3 (I= 11.7)

Die Reaktionsbedingungen wurden durch Zusatz von verschiedenen Reagenzien variiert.

Zusatz von Silberfluorid

Die Zugabe von Silberfluorid beeinflusste die Reaktion nicht. Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

 ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 345.7 (I= 12); 354.4 (I= 1.8); 385.5 (I= 11.7)

Zusatz von Tetra-n-butyl-ammoniumfluorid

Das kommerzielle Tetra-n-butyl-ammoniumfluorid ist eine 1.1M Lösung von Tetra-n-butyl-ammoniumfluorid im THF. Da in der kommerziellen Lösung Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, führte die Zugabe des Tetra-n-Butyl-ammoniumfluorids nicht zur gewünschten Trimethylfluorsilanabspaltung sondern zur Hydrolyse des Chlorphosphaalkens **1**.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 21.3 (I = 12); 385.1 (I = 11.3)

Zusatz von Natriumfluorid

Die Zugabe von Natriumfluorid beeinflusste die Reaktion nicht. Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 345.1 (I = 12); 354.1 (I = 2.1); 385.4 (I = 11.6)

Zusatz von Bortrifluorid-etherat

Die Zugabe von Bortrifluorid-etherat beeinflusste die Reaktion nicht. Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 345.4 (I = 12); 354.4 (I = 1.8); 385.6 (I = 10.5)

Zusatz von Triethylamin

Die Zugabe von Triethylamin beeinflusste die Reaktion nicht. Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 345.3 (I = 12); 354.3 (I = 1.5); 385.4 (I = 11.4)

Reaktion in Acetonitril

1g (3 mmol) **5** wurden mit 0.64g **1** (3 mmol) in 30 ml Acetonitril 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei die Anwesenheit der Ausgangsverbindungen **1** und **5** nicht mehr nachzuweisen war. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurde nur eine Resonanz bei 340 ppm beobachtet. Die

5. Experimenteller Teil

Zuordnung des Signals als Ausgangsverbindung **1** wurde ausgeschlossen, da eine Lösung von **1** in Acetonitril eine Resonanz bei 345 ppm im ^{31}P -NMR zeigte.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 340.7

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand IR-spektroskopisch untersucht, wodurch keine Anwesenheit der C=P-Cl Gruppe nachgewiesen wurde. Die abgezogenen leichtflüchtigen Bestandteile wurden durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie auch spektroskopisch untersucht, wodurch kein Trimethylchlorsilan nachgewiesen wurde.

Nach anschließender Zugabe von 30 ml Pentan wurde die Reaktionsmischung erneut spektroskopisch untersucht. Die Ausgangsverbindungen **1** und **5** wurden nachgewiesen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden neben den zwei Ausgangsverbindungen noch zwei Resonanzen bei 322 ppm und 354 ppm mit geringer Intensität beobachtet, die den Verbindungen **4** und **13** zugeordnet wurden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 322.6 (I = 4.3); 345.5 (I = 12); 354.1 (I = 2.1); 385.6 (I = 8.3)

Pentan wurde abgezogen, und 30 ml Acetonitril wurden dazugegeben. Die Lösung wurde ^{31}P -NMR spektroskopisch untersucht, wobei nur eine Resonanz bei 340 ppm zu beobachten war.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 340.7

Die Reaktionslösung wurde halbiert und damit folgende Versuche durchgeführt:

f1) Umsetzung mit Natriumiodid

15 ml der entstandenen Lösung wurden mit 0.5 g NaI umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei 43.8 ppm beobachtet, die auf eine Oxidation des Phosphors zurückzuführen ist.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

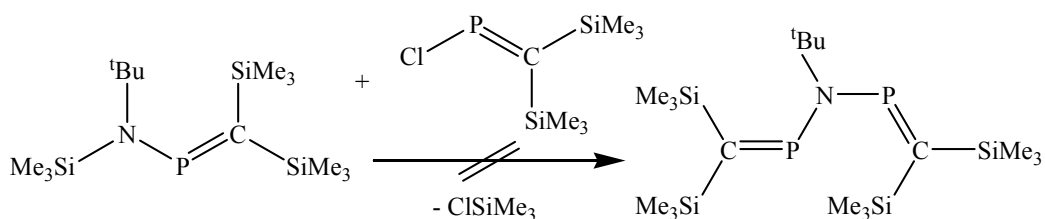
δ [ppm] = 43.8 ppm

f2) Umsetzung mit Silbertriflat

Die restlichen 15 ml der Lösung wurden mit 0.5 g Silbertriflat versetzt. Nach 24 Stunden Rühren wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde keine Änderung beobachtet.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 340.7

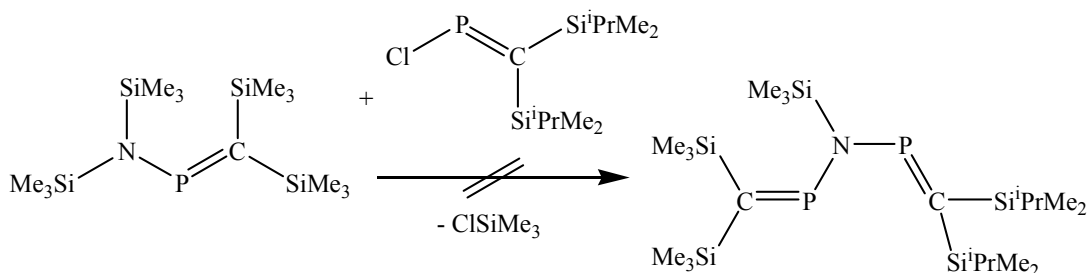
5.3.6 Umsetzung von **10** mit **1**

2g (6 mmol) **9** wurden mit 1.35g (6 mmol) **1** in 30 ml Toluol 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei nur die Anwesenheit der Ausgangsverbindungen **1** und **10** nachgewiesen werden konnte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde neben den zwei Ausgangsverbindungen eine dritte Resonanz bei 354 ppm mit geringer Intensität beobachtet, die Verbindung **13** zugeordnet wurde.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 345.6 (I = 12); 354.3 (I = 1.2); 394.1 (I = 11.5)

5.3.7 Umsetzung von **5** mit **2**

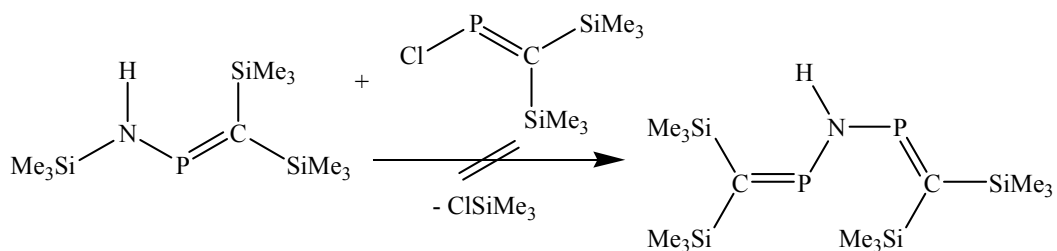


1.5g (4 mmol) **5** wurden mit 1.17g (4 mmol) **2** in 30 ml Pentan 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, dass die Zielverbindung **37a** nicht entstanden war. Nachzuweisen waren die Ausgangsverbindungen **5** und **2**, so wie Spuren von Verbindung **13** und eine neue Resonanz bei 394.5 ppm, die dem Bis(trimethylsilyl)-amino-[bis(isopropyltrimethylsilyl)methylen]phosphan entspricht.^[54]

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 342.8 (I = 6.1); 352.7 (I = 2.7); 383.8 (I = 12); 394.5 (I = 4.3)

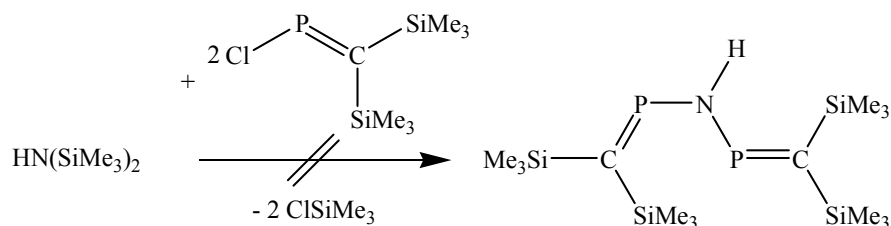
5.3.8 Umsetzung von **4** mit **1**



1.7g (6 mmol) **4** wurden mit 1.38g (6 mmol) **1** in 30 ml Pentan 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei nur die Anwesenheit der Ausgangsverbindungen **1** und **4** nachgewiesen werden konnte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde neben den zwei Ausgangsverbindungen eine dritte Resonanz bei 353.1 ppm mit geringer Intensität beobachtet, die Verbindung **13** zugeordnet wurde.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

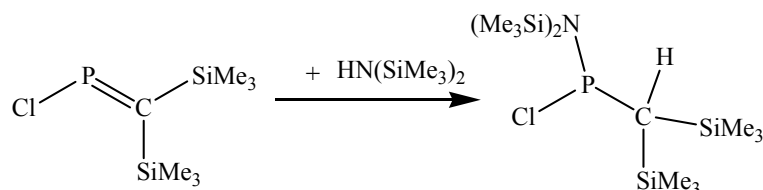
δ [ppm] = 322.1 (I = 12); 345.3 (I = 10.9); 353.1 (I = 0.8)

5.3.9 2:1- Umsetzung von **1** mit Hexamethyldisilazan

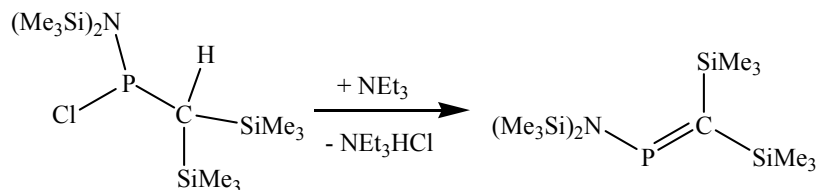
1.5 g (6.7 mmol) **1** wurden mit 0.54g Hexamethyldisilazan (3.3 mmol) in 30 ml Toluol 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei die Anwesenheit der Ausgangsverbindung **1** nachgewiesen werden konnte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden neben der Ausgangsverbindung zwei weitere Resonanzen bei 353.7 ppm und 179.1 ppm beobachtet, die erste wurde Verbindung **13** zugeordnet, während die zweite Additionsprodukt **12** zugeordnet wurde.

 ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 353.7 (I = 9); 346.5 (I = 12); 179.1 (I = 9)

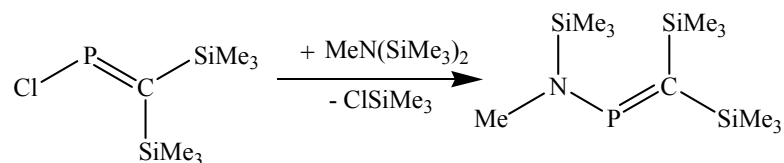


Nach der Zugabe von Triethylamin konnte man im ^{31}P -NMR-Spektrum die Entstehung von **5** durch HCl-Eliminierung beobachten.

 **^{31}P -NMR** (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 385.2 (I = 9); 353.8 (I = 9); 346.6 (I = 12)

5.3.10 1:1- Umsetzung von **1** mit N,N- Bis(Trimethylsilyl)-methyamin



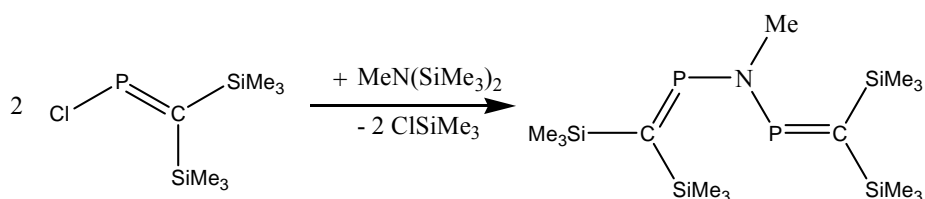
1 g (4.5 mmol) **1** wurden mit 0.78g N,N- Bis(Trimethylsilyl)methylamin (4.5 mmol) in 30 ml Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei nur die Anwesenheit der Verbindung **11a** nachgewiesen werden konnte. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 350.2

Die Darstellung der Verbindung **11a** gelingt auch durch Umsetzung des Chlorphosphaalkens **1** mit Lithium-trimethylsilylmethylamid und anschließender Abtrennung des Lithiumchlorids und Lösungsmittels^[67].

5.3.11 2:1- Umsetzung von **1** mit N,N- Bis(trimethylsilyl)-methyamin



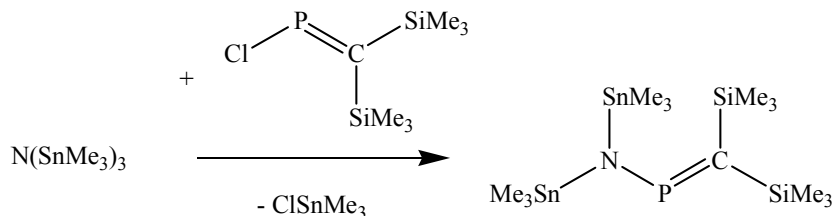
1.6 g (7.1 mmol) **1** wurden mit 0.63g N,N- Bis(trimethylsilyl)methylamin (3.6 mmol) in 30 ml Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei nur die Anwesenheit der Verbindung **11a** nachgewiesen werden konnte. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurden zwei weitere Resonanzen bei 352.5 ppm und 317.9 ppm beobachtet, die erste wurde Verbindung **13** zugeordnet, während die zweite nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 317.9 (I = 12); 349.8 (I = 8); 352.5 (I = 6)

5.4 Trimethylchlorstannanabspaltung

5.4.1 1:1- Umsetzung von **1** mit Tris(trimethylstannyl)amin



1 g (4.5 mmol) **1** wurden mit 2.25 g (4.5 mmol) Tris(trimethylstannyl)amin in 30 ml Pentan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

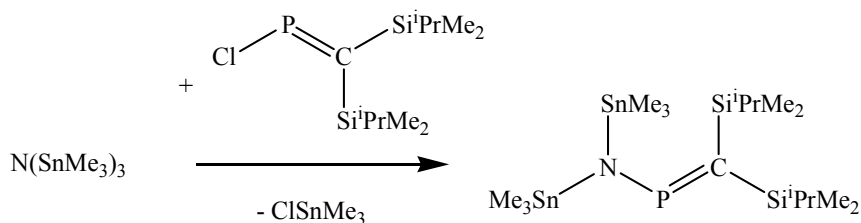
δ [ppm] = 336.1 (I = 0.7); 372.1 (I = 1.0); 393.6 (I = 2.2); 422.2 (I = 12) **16f**

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 57.8 (d, 45 Hz)

Offenbar ist Verbindung **16f** als Hauptprodukt entstanden. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

5.4.2 1:1 Umsetzung von **2** mit Tris(trimethylstannyl)amin



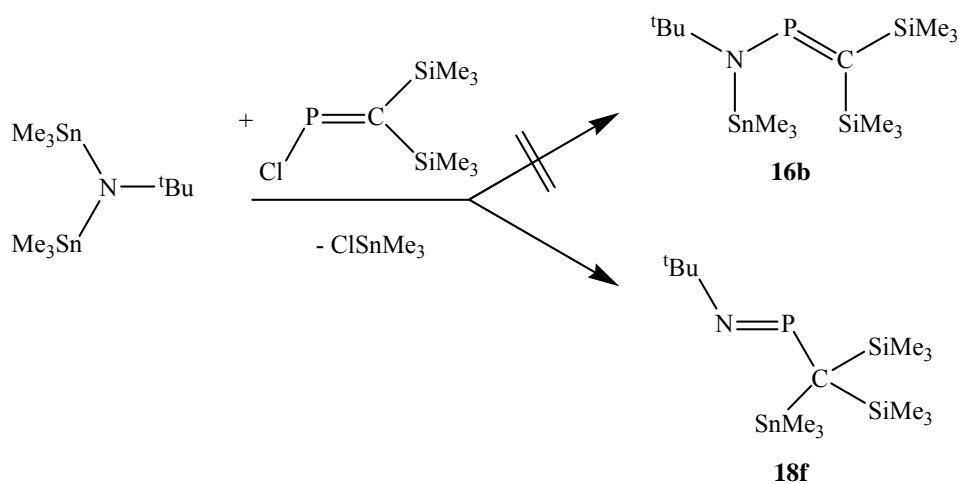
1.1 g (4 mmol) **2** wurden mit 2.04 g (4 mmol) Tris(trimethylstannyl)amin in 30 ml Pentan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 338.7 (I = 2.4); 427.1 (I = 12) **17**

Offenbar ist Verbindung **17** als Hauptprodukt entstanden. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

5.4.3 1:1- Umsetzung von **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]-amin



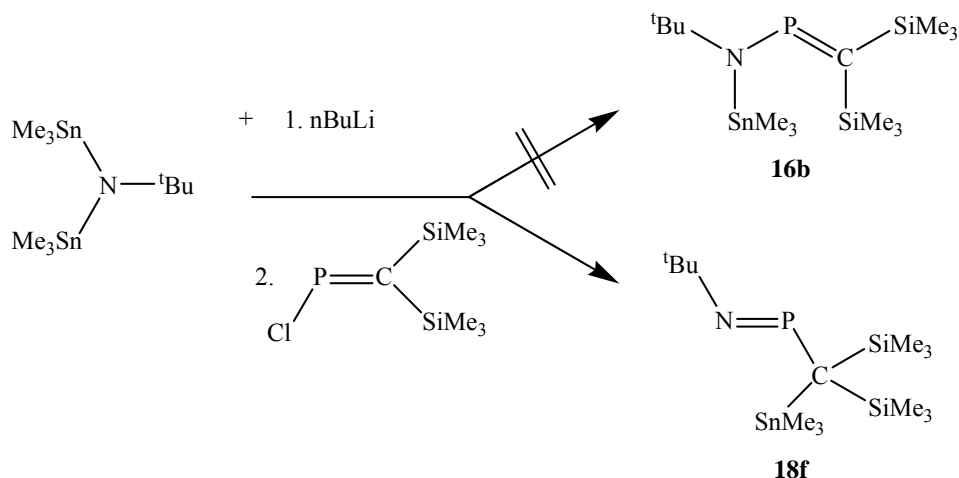
1 g (4.5 mmol) **1** wurden mit 1.78g (4.5 mmol) Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin in 30 ml Pentan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 308.0 (I = 7.3) **3**; 346.6 (I = 3.1) **1**; 353.5 (I = 3.5) **13**; 478.3 (I = 12) **18f**

Offenbar hat sich anstelle der Verbindung **16b** das Iminophosphan **18f** gebildet.

5.4.4 1:1- Umsetzung von Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin mit n-BuLi und anschließender Zugabe von einem Äquivalent **1**

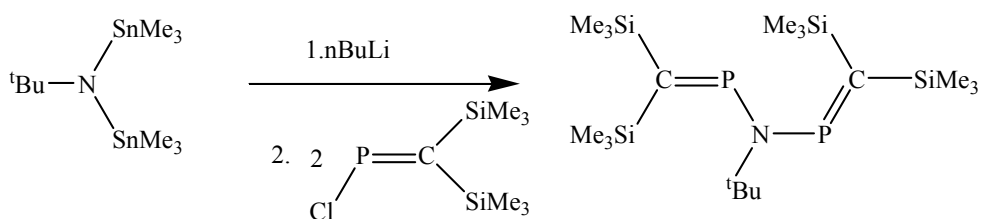


Zu einer Lösung von 1.6 g Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin (4.4 mmol) in 30 ml Diethylether wurden bei 0 °C 2.8 ml 1.6 M n-Butyllithium langsam zugetropft. Nach vierstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung auf – 40 °C abgekühlt und mit 0.95 g (4.4 mmol) **1** versetzt. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben, wobei Lithiumchlorid ausfiel. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ^{31}P -NMR- Spektrum zu beobachten waren:

^{31}P -NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 307.5 (I= 10.1) **3**; 349.2 (I= 10.3); 349.6 (I= 10.0); 350.0 (I= 5.1); 353.3 (I= 7.7) **13**; 477.1 (I= 12) **18f**

5.4.5 1:1- Umsetzung von Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin mit n-BuLi und anschließender Zugabe von zwei Äquivalenten **1**



Zu einer Lösung von 1.6 g (4.4 mmol) Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin in 30 ml Diethylether wurden bei 0 °C 2.8 ml 1.6 M n-Butyllithium langsam zugetropft. Nach vierstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung auf – 40 °C abgekühlt und mit 1.9 g

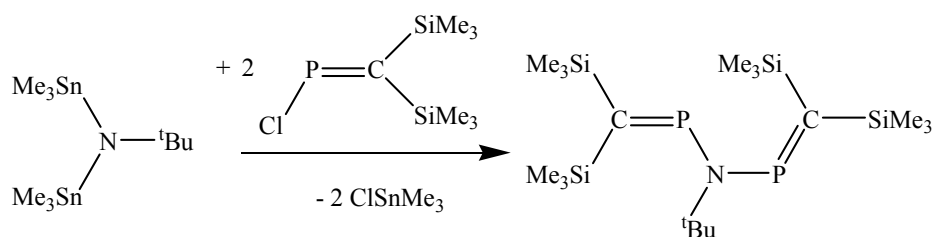
(8.8 mmol) **1** versetzt. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben, wobei Lithiumchlorid ausfiel. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten waren:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 307.2 (I = 7.1) **3**; 350.2 (I = 9.8); 350.4 (I = 9.1); 353.3 (I = 9.7) **13**; 369.2 (I = 9.1) **14b**; 476.5 (I = 12) **18f**

Verbindung **14b** tritt offenbar im Reaktionsgemisch mit ca. 15% Anteil auf.

5.4.6 2:1- Umsetzung von **1** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]-amin



1.3 g (5.8 mmol) **1** wurden mit 1.16 g (2.9 mmol) Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin in 30 ml Pentan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten waren:

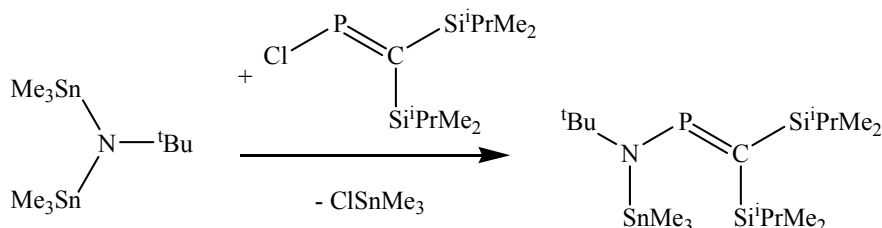
^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 308.3 (I = 12) **3**; 350.2 (I = 3.1); 357.3 (I = 4.1); 368.8 (I = 4.9) **14b**; 478.0 (I = 6.3) **18f**

^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = - 2.8 (I = 12); 105.8 (I = 7.5)

5.4.7 1:1- Umsetzung von **2** mit Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]-amin



1.2 g (4.4 mmol) **2** wurden mit 1.76 g (4.4 mmol) Tert-butyl[bis(trimethylstannyl)]amin in 30 ml Pentan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten waren:

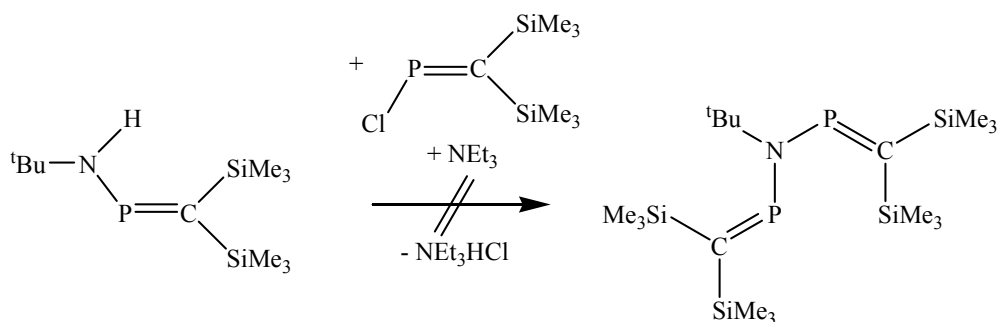
^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 310.1 (I = 12); 367.4 (I = 5.4); 380.0 (I = 3.3)

Offenbar tritt keine Umlagerung zum Iminophosphan auf.

5.5 Baseninduzierte HCl-Eliminierung

5.5.1 Umsetzung von **3** mit **1**

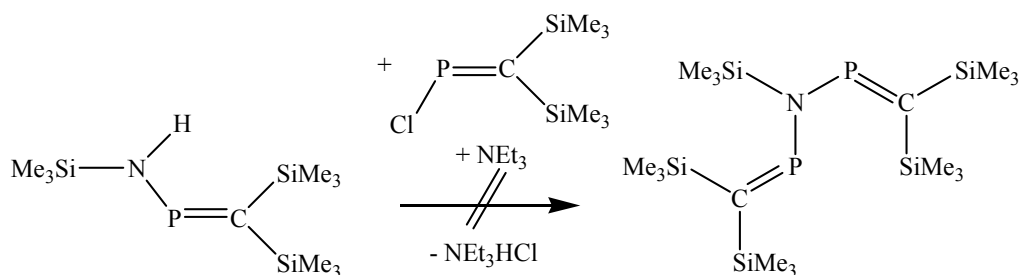


0.43 g (1.9 mmol) **1** und 10 ml Triethylamin wurden mit 0.5 g (1.9 mmol) **3** in 30 ml Dichlormethan 24 Stunden refluxiert, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale in ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten waren:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 306.8 (I = 22.2); 351.3 (I = 11.8)

Das gewünschte Produkt ließ sich nicht nachweisen.

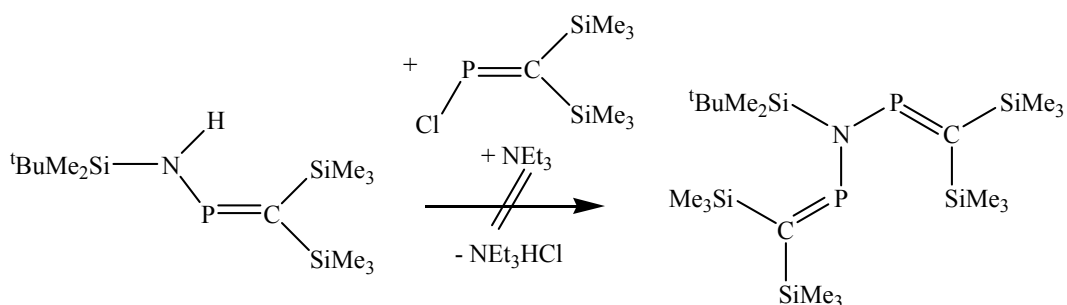
5.5.2 Umsetzung von **4** mit **1**

1 g (3.6 mmol) **4** und 10 ml Triethylamin wurden mit 0.81 g (3.6 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan 24 Stunden refluxiert, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. ^{31}P -NMR Kontrolle lieferte die folgenden Resonanzen:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 322.1 (I = 19.5); 342.3 (I = 21.8); 351.4 (I = 14.2); 352.2 (14.0)

Das gewünschte Produkt ließ sich nicht nachweisen.

5.5.3 Umsetzung von **8** mit **1**

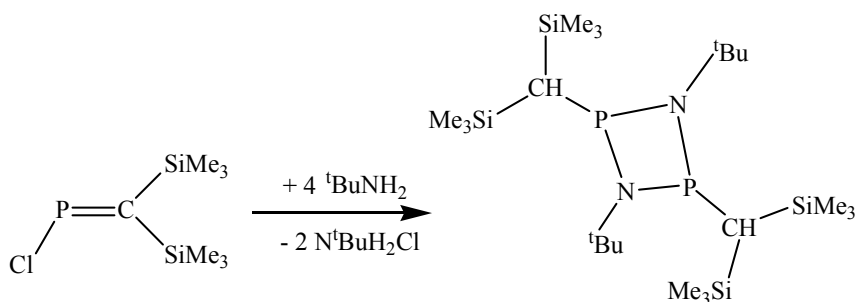
0.6 g (2.2 mmol) **8** und 10 ml Triethylamin wurden mit 0.5 g (2.2 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan 24 Stunden refluxiert, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur abgekühlt und ^{31}P -NMR spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigten, dass die Ausgangsverbindungen noch vorhanden waren. Außerdem wurde eine neue Resonanz mit sehr geringer Intensität bei 354.1 ppm beobachtet, die Verbindung **13** zugeordnet wurde.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 324.1 (I = 12); 345.2 (I = 10.9); 354.1 (I = 1.0)

Das gewünschte Produkt ließ sich nicht nachweisen.

5.5.4 1:4- Umsetzung von **1** mit Tert-butyl-amin



Zu einer Lösung von 1.2 g (5 mmol) **1** in 30 ml Pentan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.8 g (20 mmol) Tert-butylamin zugesetzt. Es wurde 12 h nachgerührt und von ausgefallenem Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde die Lösung spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm] = 0.1 (SiCH₃); 1.03 (CCH₃); 1.81 (d, 12 Hz; PCH)

¹³C-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm] = 3.1 (SiCH₃); 25.1 (d, 32 Hz; PCH); 32.5 (NCCH₃); 51.3 (NCCH₃)

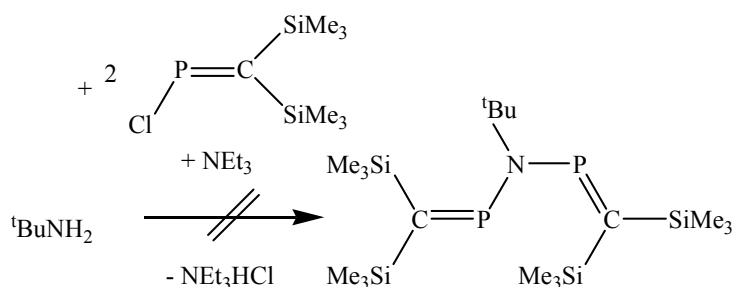
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 61.8

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm] = -0.7 (d, 9 Hz)

5.5.5 2:1- Umsetzung von **1** mit Tert-butylamin



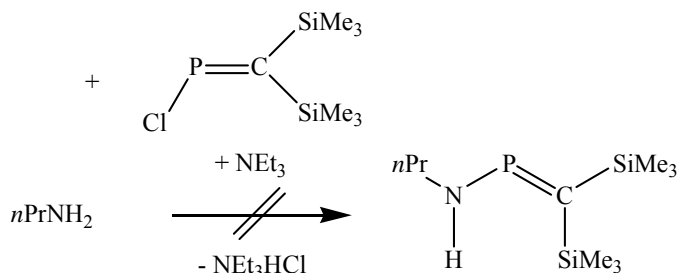
Zu einer Lösung von 1.6 g (7.1 mmol) **1** und 10 ml Triethylamin in 50 ml Pentan wurden bei – 40°C unter Rühren 0.32g (3.6 mmol) Tert-butylamin in 10 ml Pentan zutropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12 h gerührt und von ausgefallenem Ammoniumsalz befreit. Die Reaktionslösung wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigten, dass die Ausgangsverbindung **1** noch vorhanden war, sowie die Bildung von Verbindung **3**. Außerdem wurde eine neue Resonanz mit sehr geringer Intensität bei 353.5 ppm beobachtet, die Verbindung

13 zugeordnet wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 12 Stunden lang zum Sieden gebracht, was auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluss hatte. Auch nach Zugabe von DBO konnte man keine Veränderung im ^{31}P -NMR- Spektrum beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 308.1 (I = 6.3); 346.2 (I = 12.3); 353.5 (I = 1.4)

5.5.6 1:1- Umsetzung von **1** mit n-Propylamin



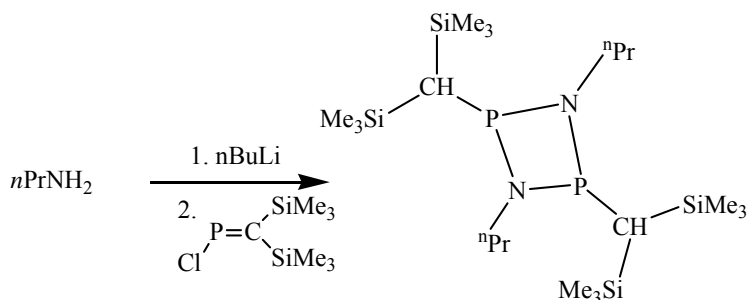
Zu einer Lösung von 1.8 g (8 mmol) **1** und 10 ml Triethylamin in 50 ml Pentan wurden bei -40°C unter Rühren 0.47 g (8 mmol) n-Propylamin in 10 ml Pentan zugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12 h gerührt und vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei folgende Resonanzen beobachtet wurden:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 65.9 (I = 12); 159.8 (I = 4.2)

Das gewünschte Produkt ließ sich nicht nachweisen.

5.5.7 1:1- Umsetzung von **1** mit Lithium-n-propylamid



Zu einer Lösung von 0.8 g (13 mmol) n-Propylamin in 30 ml Diethylether wurden bei 0°C 8.1 ml 1.6 M n-Butyllithium langsam zugetropft. Nach vierstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung auf -40°C abgekühlt und mit 2.9 g (13 mmol) **1** versetzt. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben, wobei Lithiumchlorid ausfiel.

Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei ein Signal bei 65.9 ppm im ^{31}P -NMR- Spektrum zu beobachten war:

^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz):

δ [ppm]= 0.1 (SiCH_3); 0.3 (t, 14 Hz; NCH_2CH_3); 0.7 (q, 14 Hz; NCH_2CH_3); 2.51 (d, 11 Hz; PCH)

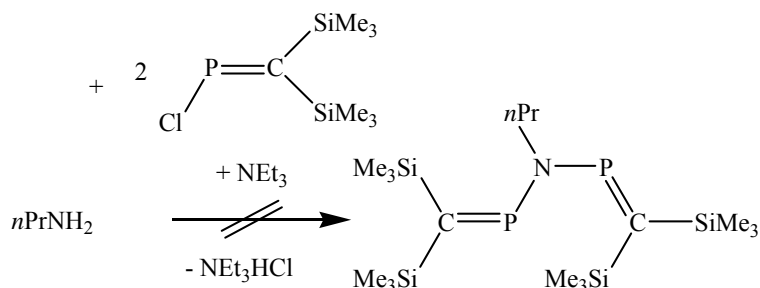
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz):

δ [ppm]= 3.4 (SiCH_3); 11.7 (NCH_2CH_3); 26.1 (d, 30 Hz; PCH); 47.7 (NCH_2CH_3)

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm]= 65.9

5.5.8 2:1- Umsetzung von **1** mit n-Propylamin



Zu einer Lösung von 1.6 g (7.1 mmol) **1** und 10 ml Triethylamin in 50 ml Pentan wurden bei -40°C unter Rühren 0.21 g (3.6 mmol) n-Propylamin in 10ml Pentan zugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12h gerührt und vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert. ^{31}P -NMR-Kontrolle lieferte die folgenden Resonanzen:

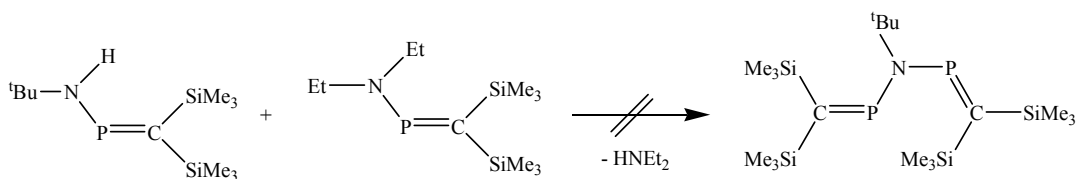
^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm]= 65.9 (I= 4.9); 159.8 (I= 12); 317.1 (I= 3)

Das gewünschte Produkt ließ sich nicht nachweisen.

5.6 Versuchte Umaminierung zwischen Aminophosphoralkenen

5.6.1 Umsetzungen von **3** und **6**

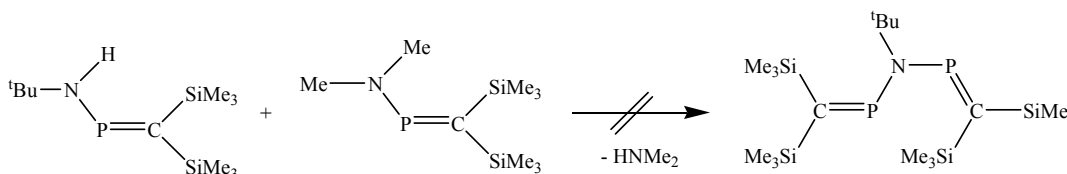


1 g (8.8 mmol) **3** wurden mit 1 g **7** (8.8 mmol) in 30 ml Toluol 24 Stunden bei 100 °C gerührt. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte, da nur die Resonanzen der Ausgangsverbindungen (**3** und **7**) beobachtet wurden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 308.2 (I = 12); 333.4 (I = 11.1)

5.6.2 Umsetzungen von **3** und **7**



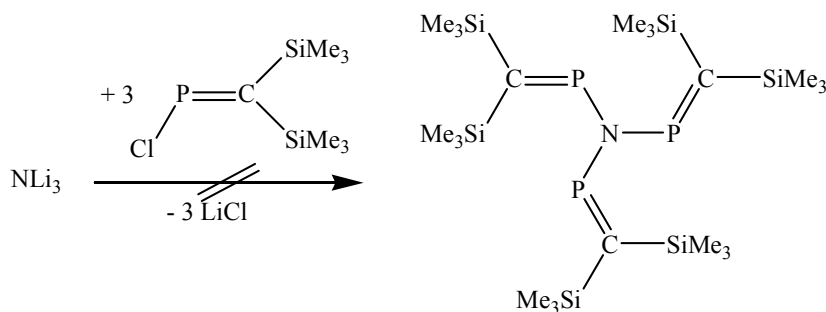
1 g (8.8 mmol) **3** wurden mit 0.9 g (8.8 mmol) **8** in 30 ml Toluol 24 Stunden bei 100 °C gerührt. ^{31}P -NMR-Spektren von der Reaktionslösung zeigten, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte, da nur die Resonanzen der Ausgangsverbindungen (**3** und **8**) beobachtet wurden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 308.2 (I = 12); 330.3 (I = 10.9)

5.7 Umsetzung von **1** mit Lithiumamiden

5.7.1 3:1- Umsetzung von **1** mit Lithiumnitrid

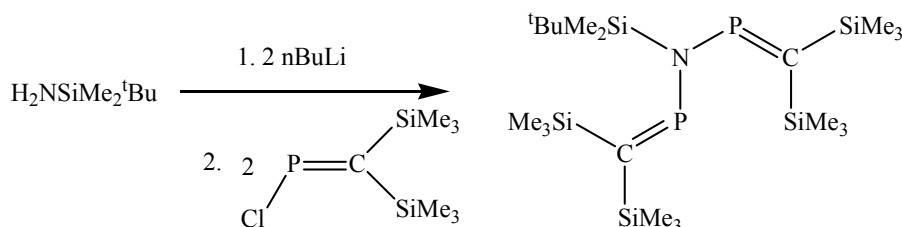


Zu einer Suspension von 0.14 g (4 mmol) Lithiumnitrid im 40 ml THF wurden 2.7 g (12 mmol) **1** bei - 40 °C langsam zugetropft, wobei Lithiumchlorid ausfiel. Nach vierundzwanzigstündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei folgenden Resonanzen beobachtet wurden:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 317.7 (I = 6.7); 346.6 (I = 12); 353.4 (I = 7.1); 354.0 (I = 5.1); 368.3 (I = 1.4)

Die Reaktion verlief unselektiv zu mehreren Phosphaalkenen.

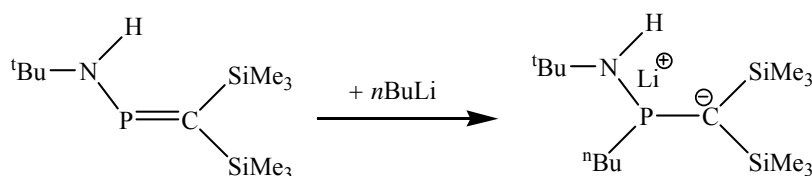
5.7.2 Umsetzung von 1 mit Dilithiumdimethyl-tert-butylsilylamid

Zu einer Lösung von 0.3 g Dimethyl-tert-butylsilylamin^[144] (2.2 mmol) in 30 ml Diethylether wurden bei 0 °C 1.4 ml 1.6 M n-Butyllithium langsam zugetropft. Nach vierstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung auf – 40 °C abgekühlt und mit 1 g (4.4 mmol) **1** versetzt. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben, wobei Lithiumchlorid ausfiel. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR- Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 345.9 (I = 12); 362.0 (I = 8.1); 367.8 (I = 8.4); 406.8 (I = 1.6); 416.4 (I = 1.2)

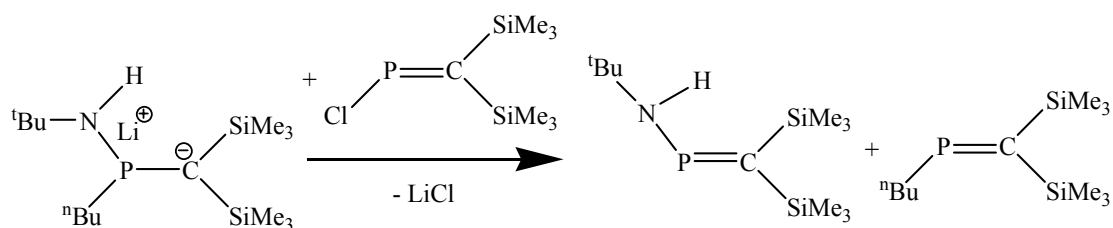
Die Reaktion verlief unselektiv zu mehreren Phosphaalkenen.

5.8 Metallierung mit Lithiumalkylenverbindungen**5.8.1 Umsetzungen von 3****5.8.1.1 Umsetzung mit n-BuLi**

Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **3** in 30 ml Diethylether wurden bei – 40 °C unter Rühren 1.25 ml (2 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 56.7

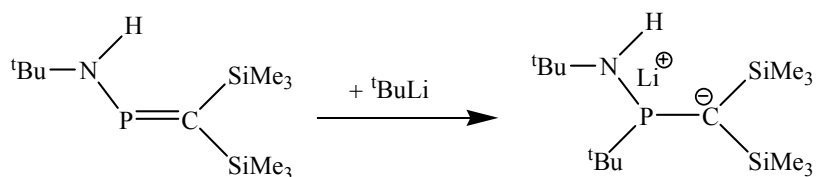
Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf – 40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen bei Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 308.1 (I = 12); 409.5 (I = 11.2)

Eine zweite NMR-Probe wurde erneut auf – 40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **2** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

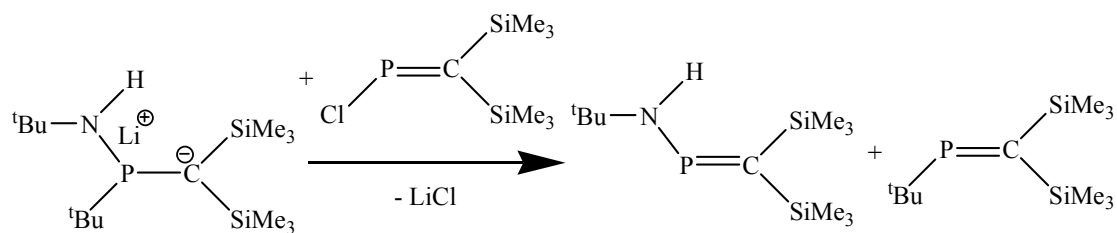
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 310.3 (I = 12); 409.2 (I = 10.7)

5.8.1.2 Umsetzung mit t-BuLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **3** in 30 ml Diethylether wurden bei – 40 °C unter Rühren 2 mmol 1.6M t-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 80.7

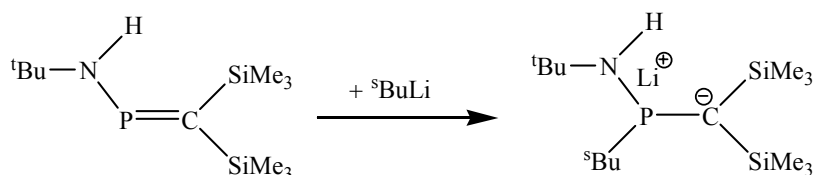


Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf -40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 308.3 (I = 11.1); 440.7 (I = 12)

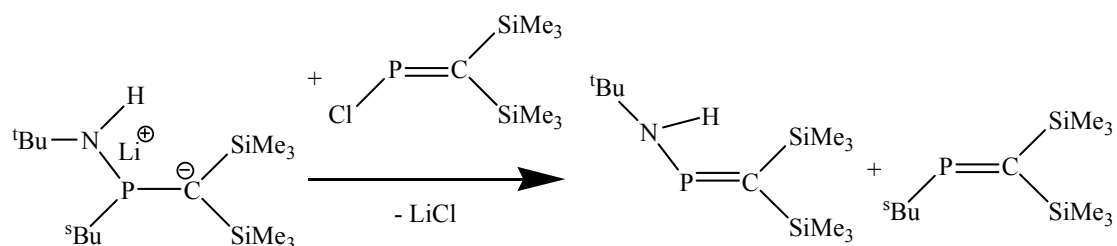
5.8.1.3 Umsetzung mit s-BuLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **3** in 30 ml Diethylether wurden bei -40°C unter Rühren 2 mmol 1.6M s-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 71.7

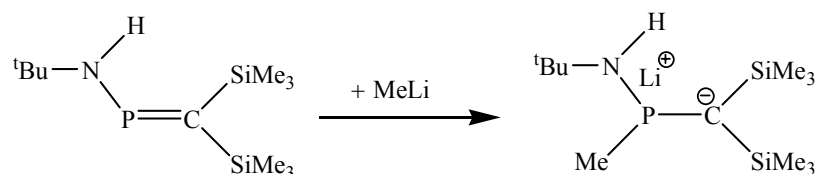


Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf -40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 308.6 (I = 12); 419.1 (I = 11.2)

5.8.1.4 Umsetzung mit MeLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **3** in 30 ml Diethylether wurden bei - 40 °C unter Rühren 2 mmol 2M Methyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

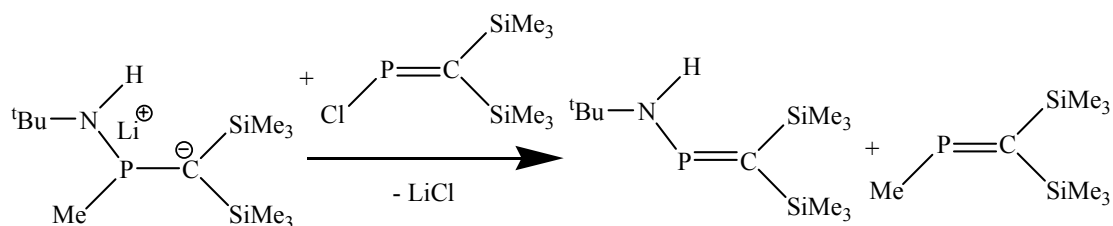
δ [ppm]= 0.01 (SiCH₃); 0.86 (PCH₃); 0.93 (CCH₃)

¹³C-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm]= 2.5 (SiCH₃); 23.2 (d, 22 Hz; PCH₃) ; 32.0 (NCCH₃); 46.4 (NCCH₃); 52.2 (d, 50 Hz; PCSi)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 48.2



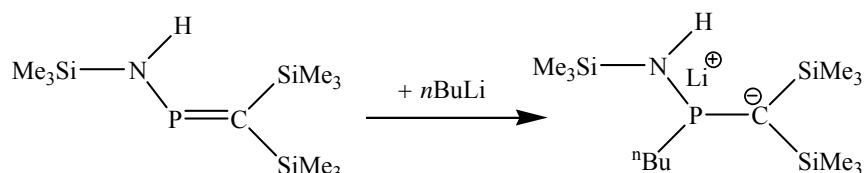
Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf - 40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 308.2 (I=12); 391.5 (I= 11.6)

5.8.2 Umsetzungen von **4**

5.8.2.1 Umsetzung mit n-BuLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **4** in 30 ml Diethylether wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.25 ml (2 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 14.1 (I= 12); 422.6 (I= 6.2)

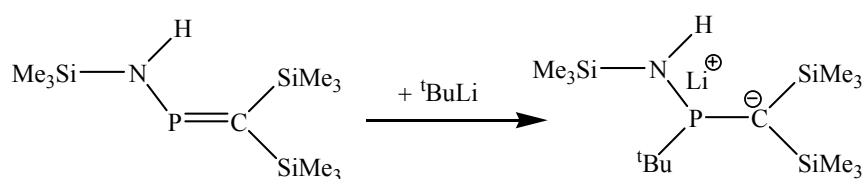
Es liegen offenbar zwei verschiedene Anionen vor.

Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf - 40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 14.3 (I= 3.1); 322.4 (I= 12); 363.7 (I= 4.1); 385.6 (I= 2.1); 409.1 (I= 2.3)

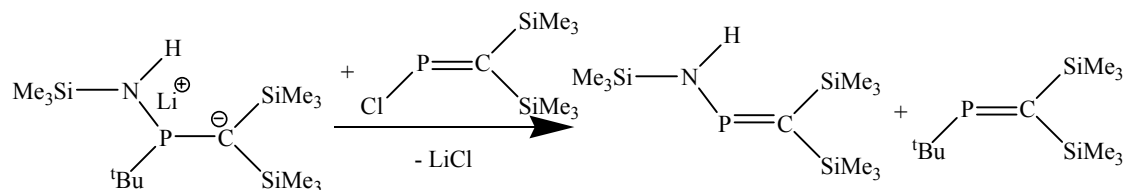
5.8.2.2 Umsetzung mit t-BuLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **4** in 30 ml Diethylether wurden bei - 40 °C unter Rühren 2 mmol 1.6M t-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 82.7

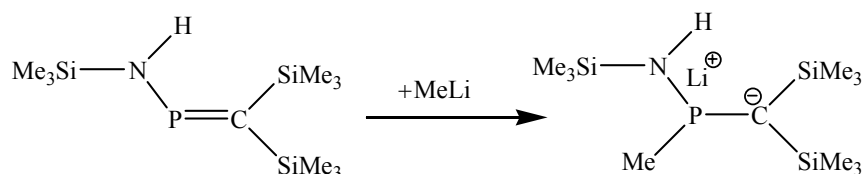


Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf - 40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 322.4 (I= 12); 440.4 (I= 10.1)

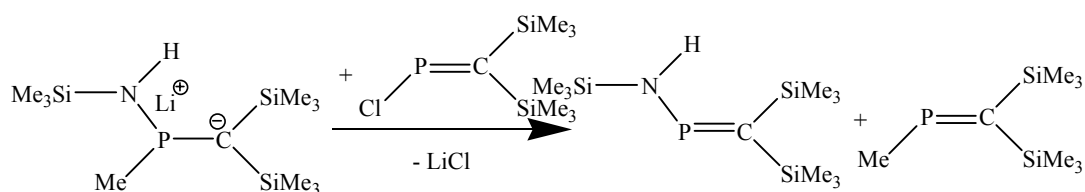
5.8.2.3 Umsetzung mit MeLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **4** in 30 ml Diethylether wurden bei - 40 °C unter Rühren 2 mmol 2M Methyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 422.5



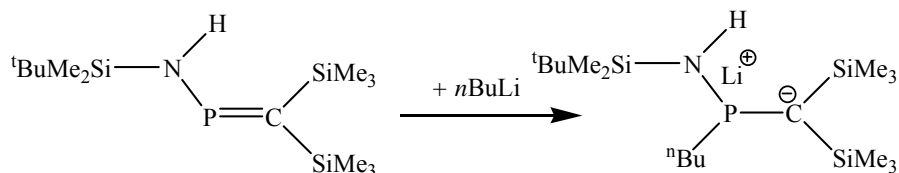
Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf - 40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 345.5 (I= 3.9); 353.7 (I= 3.4); 363.5 (I= 12)

5.8.3 Umsetzungen von **9**

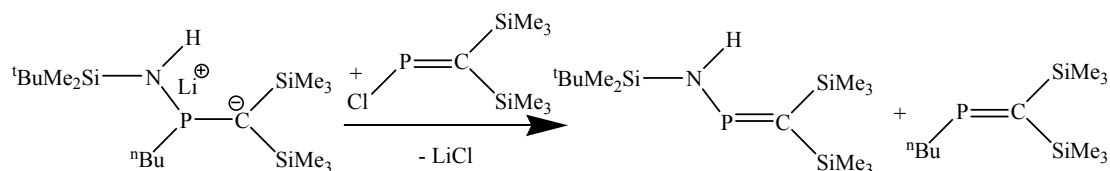
5.8.3.1 Umsetzung mit n-BuLi



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **9** in 30 ml Diethylether wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.25 ml (2 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 16.3



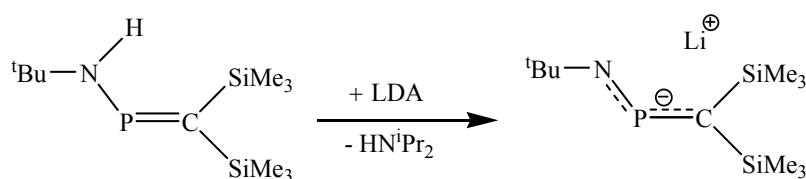
Nach der Messung wurde die NMR-Probe erneut auf -40°C abgekühlt und mit einem Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** versetzt. Die Bildung von Lithiumchlorid wurde beobachtet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Probe vermessen, wobei folgende Signale auftraten:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 324.5 (I = 12); 409.1 (I = 9.3)

5.9 Metallierung mit LDA

5.9.1 Darstellung von Lithium-tert-butyl-amido-[bis(trimethylsilyl)-methylen] phosphan (**29b**)



Zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) **3** in 30 ml Lösungsmittel wurden bei -40°C unter Rühren 1 ml (2 mmol) 2M Lithiumdiisopropylamid-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wurde gelöst und weiter umgesetzt bzw. versucht zu kristallisieren.

^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz):

δ [ppm] = 0.01 (SiCH_3); 0.70 (CCH_3)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz):

δ [ppm] = 5.1 (SiCH_3); 35.3 (NCCH_3); 45.4 (NCCH_3); 55.4 (d, 12 Hz; PCSi)

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = Siehe Tabelle

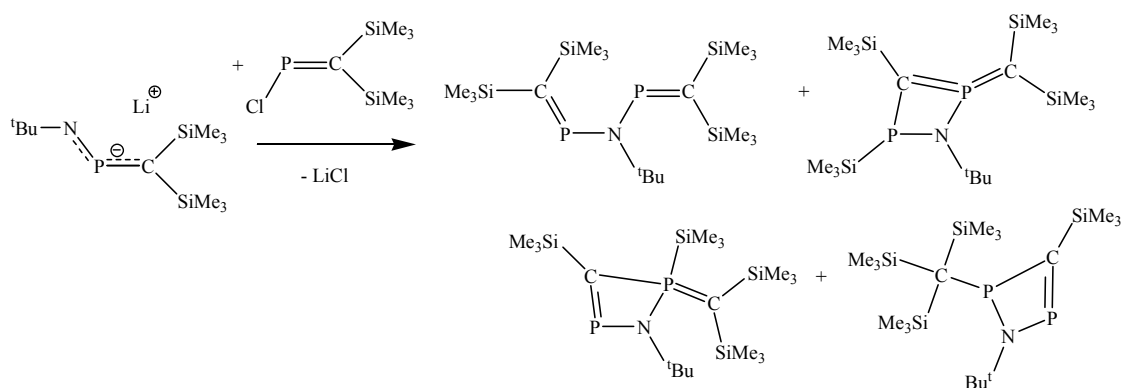
^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 200 MHz):

δ [ppm] = -11.2 (d, 15 Hz)

Lösungsmittel	$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, 200 \text{ MHz}) \delta [\text{ppm}] =$
Diethylether	425.5
THF	404.8
Monoglyme	405.2
Diglyme	383.1
Tetraglyme	384.7
TMEDA	420.7
TMPDA	418.2
PMTDA	412.3
Toluol	413.1
C_6D_6	410.1
Pentan	413.7

Tabelle 5.1 $^{31}\text{P-NMR}$ chemische Verschiebungen in ppm
von Verbindung **29b** in verschiedenen Lösungsmitteln.

5.9.1.1 Umsetzung von **29b** mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)-methylen]phosphan



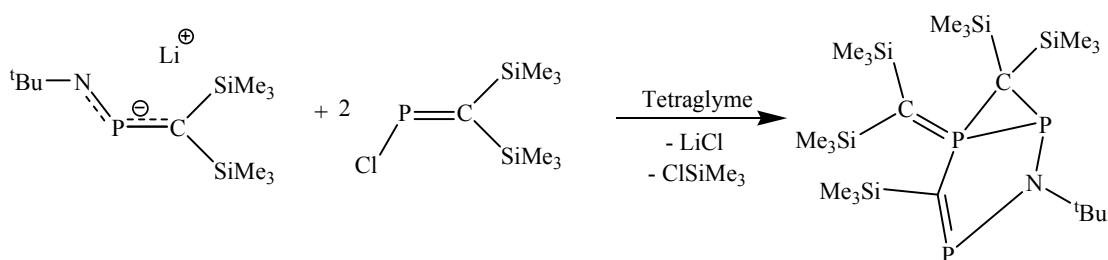
Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml Diethylether) wurden bei -40°C unter Rühren 0.45 g (2 mmol) **1** zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das

Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 7.5 (d, 76 Hz) 135.2 (d, 76 Hz); 38.5 (d, 107 Hz) 351.9 (d, 107 Hz); 55.1 (d, 9 Hz) 358.4 (d, 9 Hz); 361.5

5.9.1.2 Umsetzung von **29b** mit einem Überschuss an P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan



Zu einer Lösung von **29b** in 20 ml Tetraglyme (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 20 ml Tetraglyme) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.9 g (4 mmol) **1** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden gerührt und spektroskopisch untersucht:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = - 17.1 (¹J = 175 Hz, ²J = 27 Hz); -24.3 (¹J = 175 Hz, ²J = 31 Hz); 330.8 (pseudo-t, 28 Hz) (I = 80.7); 310.7 (I = 5.1); 343.4 (I = 3.7); 352.4 (I = 3.5)

Aus der Lösung wurden rote Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute = 25%

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz):

δ [ppm] = 0.16 (CCH₃); 0.20 (d, 4Hz); 0.27; 0.33 (d, 2Hz); 1.12 (d, 0.4Hz) (Si(CH₃)₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz):

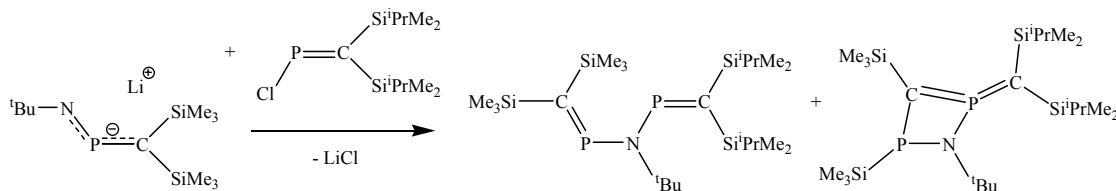
δ [ppm] = 3.5 (m); 4.3 (m); 5.1 (m); 35.2 (C(CH₃)₃); 58.5 (C(CH₃)₃); 71.1 (pseudo-t, 26 Hz, PCP); 239.1 (d, 22Hz, P=C)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = - 17.1 (¹J = 175 Hz, ²J = 27 Hz); -24.3 (¹J = 175 Hz, ²J = 31 Hz); 330.8 (pseudo-t, 28 Hz)

EA:	$C_{17}H_{23}Cl_2PSi_2$ (M=384.05g/mol)
ber:	C:52.97% ; H:6.03%; Cl:18.39%
gef:	C:53.46% ; H:6.17%; Cl:16.40%

5.9.1.3 Umsetzung von **29b** mit P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)-methylen]phosphan

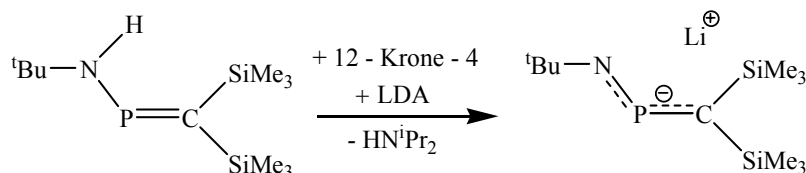


Zu einer Lösung von **29b** in 20 ml Diethylether (hergestellt aus 0.5 g (2mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 20 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.52g (1.9 mmol) **2** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 7.7 (d, 78 Hz) 136.7 (d, 78 Hz); 363.0 (d, 17 Hz) 365.3 (d, 17 Hz)

5.9.1.4 Umsetzung von **29b** mit 12-Krone-4

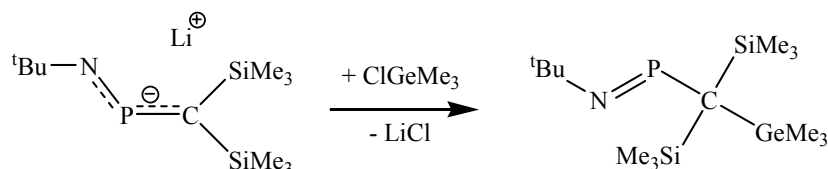


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (0.19 mmol) **3** und 0.09 ml (0.19mmol) 2M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.9 mmol 12-Krone-4 zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30ml Pentan dazugegeben.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 390.1

5.9.1.5 Umsetzung von **29b** mit Trimethylchlorgerman



Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.58 g (2.2 mmol) **3** und 1.1 ml 2M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.33 g (2.2 mmol) Trimethylchlorgerman zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen, wobei 0.4g des Iminophosphans **18g** erhalten wurden.

Ausbeute = 52%

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz):

δ [ppm]= 0.17 (SiCH₃); 0.32 (GeCH₃); 1.31 (NCCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz):

δ [ppm]= 4.1 (SiCH₃); 4.9 (GeCH₃); 33.4 (NCCH₃); 59.1 (NCCH₃); 63.4 (d, 10 Hz; PCSi)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 489.2

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

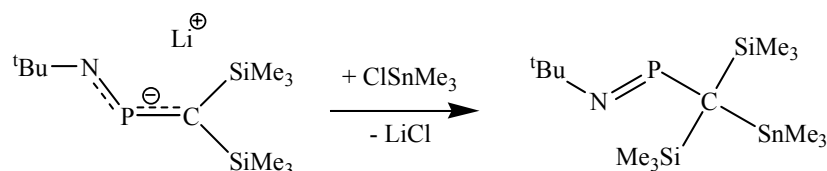
δ [ppm]= - 1.0 (d, 4Hz)

Nach einem Monat bei - 20 °C wurde keine Kristallisation beobachtet. Im ³¹P-NMR-Spektrum war jedoch unverändert die Resonanz bei 489 ppm zu beobachten. Anschließend wurde das Öl eine Woche bei Raumtemperatur gelagert und erneut ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei neben der Resonanz bei 489 ppm neue Signale zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 20.3 (d, 23 Hz); 377.1 (d, 23 Hz) (I= 16.1); 489.1 (I= 12.0)

5.9.1.6 Umsetzung von **29b** mit Trimethylchlorstannan



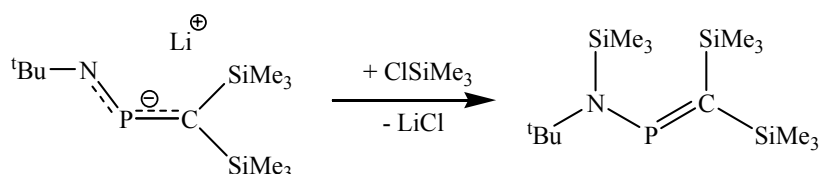
Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.52 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.4 g (2 mmol) Trimethylchlorstannan dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan

dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 478.1

5.9.1.7 Umsetzung von **29b** mit Trimethylchlorsilan

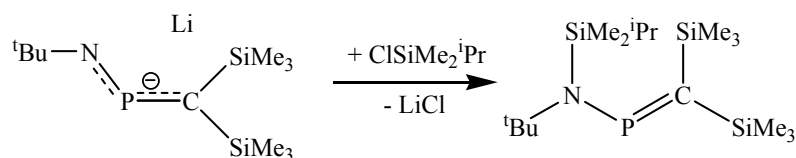


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.57 g (2.2 mmol) **3** und 1.1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.24 g (2.2 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und das Pentan abgezogen. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 308 (I = 2.6); 393.8 (I = 12)

5.9.1.8 Umsetzung von **29b** mit Isopropyldimethylchlorsilan

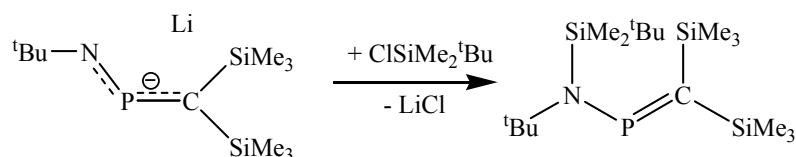


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (1.9 mmol) **3** und 0.95 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.26 g (1.9 mmol) Isopropyldimethylchlorsilan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 302.8 (I = 1.2); 307.6 (I = 12); 399.5 (I = 4.5)

5.9.1.9 Umsetzung von **29b** mit tert-Butyldimethylchlorsilan

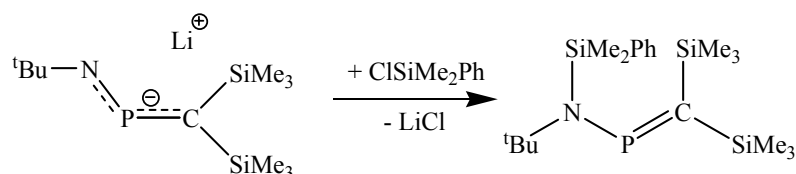


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.9 mmol) **3** und 0.95 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.29 g (1.9 mmol) tert-Butyldimethylchlorsilan dazugegeben.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 302.9 (I= 5.1); 307.7 (I= 10.7); 403.2 (I= 12)

5.9.1.10 Umsetzung von **29b** mit Phenyldimethylchlorsilan

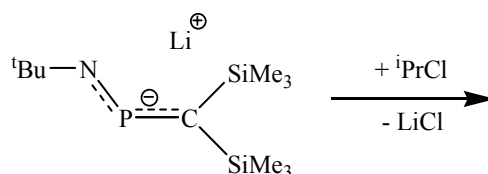


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.34 g (2 mmol) Phenyldimethylchlorsilan zugetropft.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 307.5 (I= 12); 391.3 (I= 8.8); 399.1 (I= 3.4)

5.9.1.11 Umsetzung von **29b** mit Isopropylchlorid

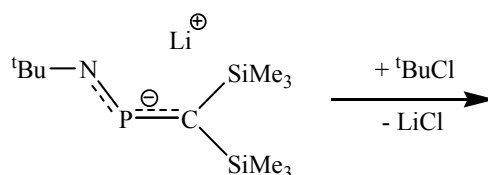


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.16 g (2 mmol) Isopropylchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 303.4 (I= 8.7); 308.1 (I= 8.3); 405.6 (I= 12)

5.9.1.12 Umsetzung von **29b** mit Tert-butylchlorid

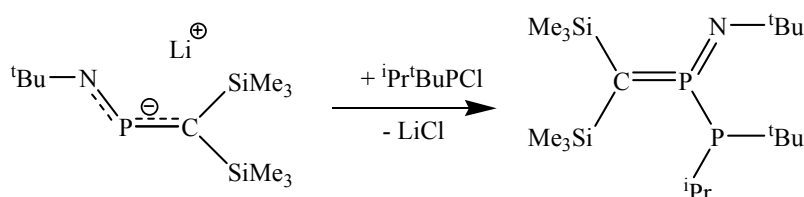


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.19 g (2 mmol) Tert-butylchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 303.5 (I= 7.9); 308.1 (I= 10.9); 406.0 (I= 12)

5.9.1.13 Umsetzung von **29b** mit tert-Butylisopropylchlorphosphan



Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.58 g (2.2 mmol) **3** und 1.1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.35 g (2.2 mmol) tert-Butylisopropylchlorphosphan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bildeten sich braune Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute = 35%

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz):

δ [ppm]= 0.17 (SiCH₃); 1.2 (PCH(CH₃)₂); 1.3 (PC(CH₃)₃); 1.4 (NCCH₃); 2.2 (PCH(CH₃)₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz):

δ [ppm]= 1.4 (SiCH₃); 4.9 (SiCH₃); 20.6 (PCH(CH₃)₂); 23.8 (PCH(CH₃)₂); 25.7 (PC(CH₃)₃); 30.7 (NCCH₃); 32.9 (PC(CH₃)₃); 57.2 (NCCH₃);

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 53.8 (d, 361Hz) 134.5 (d, 361Hz)

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

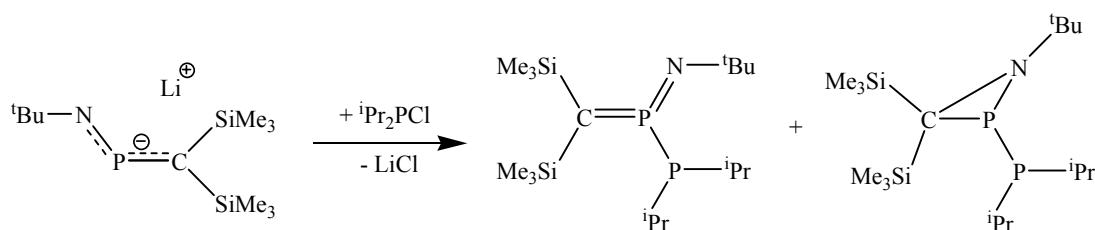
δ [ppm]= 7.6

EA: C₁₈H₄₃NP₂PSi₂ (M=391.66 g/mol)

ber: C:55.20% ;H:11.07%; N:3.58%

gef. C:51.81% ;H:10.56%; N:3.53%

5.9.1.14 Umsetzung von **29b** mit Diisopropylchlorphosphan



Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.62 g (2.4 mmol) **3** und 1.2 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.36 g (2.4 mmol) Diisopropylchlorphosphan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 133.2 (d, 359 Hz); 37.2 (d, 359 Hz); 70.4 (d, 286 Hz); – 12.3 (d, 286 Hz); 80.4

Anschließend wurde die Lösung halbiert. Die eine Hälfte (A) wurde mit Ethanol versetzt, während die andere (B) mit Kieselgel versetzt wurde.

Umsetzung mit Ethanol

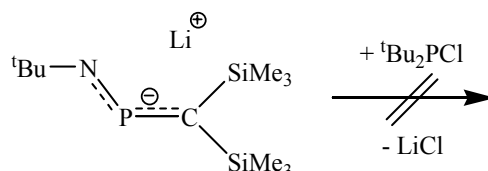
Zu Lösung A wurden 20 ml Ethanol dazugegeben. Nach 2 Stunden Rühren wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

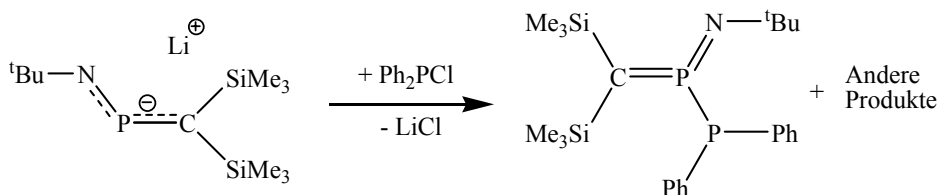
δ [ppm]= 149.9; 132.6; 113.8; 108.4; 70.4 (d, 286 Hz); – 12.3 (d, 286 Hz);

Umsetzung mit Kieselgel

Die Lösung B wurde durch Kieselgel filtriert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

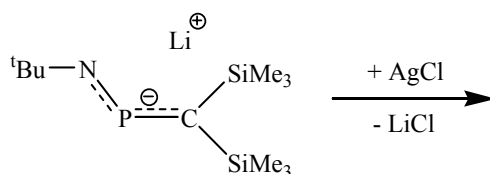
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 54.4; 22.3; 15.2**5.9.1.15 Umsetzung von 29b mit Di-tert-Butylchlorphosphan**

Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.61 g (2.3 mmol) **3** und 1.15 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.39 g (2.3 mmol) Di-tert-Butylchlorphosphan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Die Lösung wurde ³¹P-NMR spektroskopisch untersucht, wobei nur die Signale der Ausgangsverbindungen beobachtet wurden. Das Erhitzen der Reaktionsmischung verursachte keine Veränderung im Reaktionsverlauf.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 147.7 (I= 12); 405.4 (I= 10.9)**5.9.1.16 Umsetzung von 29b mit Diphenylchlorphosphan**

Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml Toluol (hergestellt aus 0.49 g (1.9 mmol) **3** und 0.95 ml 2 M LDA in 30 ml Toluol) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.42 g 1.9 mmol Diphenylchlorphosphan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

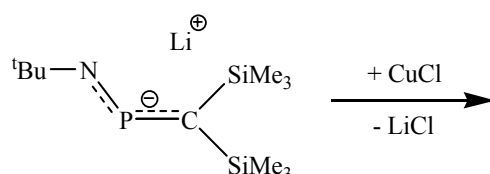
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = - 14.6 (I= 12); 38.3 (I= 2); 16.9 (d, 389.5 Hz) 114.6 (d, 389.5 Hz) I= 8;

5.9.1.17 Umsetzung von 29b mit Silberchlorid

Zu einer Lösung von **29b** in 15 ml TMPDA (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 15 ml TMPDA) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.29 g (2 mmol) Silberchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

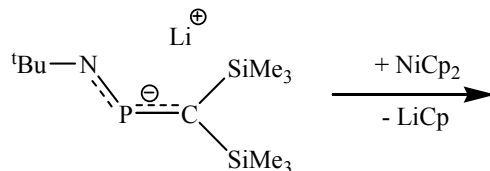
δ [ppm]= 286.1 (d, 654.7 Hz) (I= 20.3); 303.7 (I= 6.1); 308.0 (I= 12)

5.9.1.18 Umsetzung von 29b mit Kupfer(I)chlorid

Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.9 mmol) **3** und 0.95 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.19 g 1.9 mmol Kupfer(I)chlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 532.1 (b)

5.9.1.19 Umsetzung von 29b mit Nickelocen

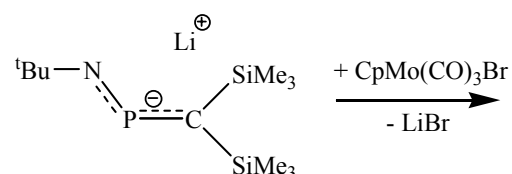
Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.38 g (2 mmol) Nickelocen

dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 14.7 (I = 9.3); 75.2 (I = 12); 308.7 (I = 9.9)

5.9.1.20 Umsetzung von **29b** mit CpMo(CO)₃Br

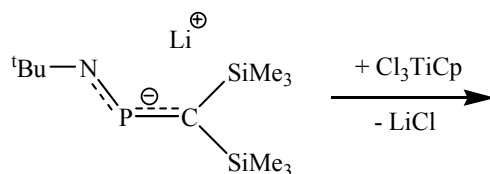


Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.65 g (2 mmol) CpMo(CO)₃Br zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 286.0 (I = 7); 308.2 (I = 12)

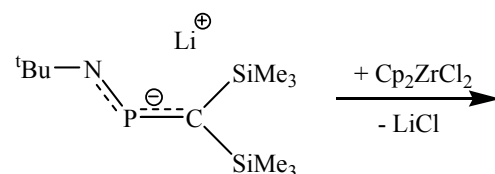
5.9.1.21 Umsetzung von **29b** mit CpTiCl₃



Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml TMPDA (hergestellt aus 0.5 g (2 mmol) **3** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml TMPDA) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.44 g (2 mmol) CpTiCl₃ dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben, wobei Lithiumchlorid ausfiel. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

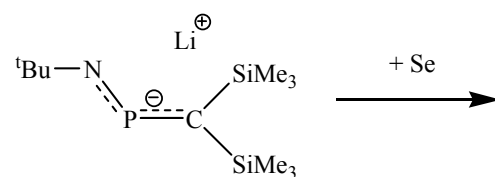
δ [ppm] = 42.2 (d, 140 Hz) 140.2 (d, 140 Hz) I = 10.5; 303.9 (I = 2.5); 308.3 (I = 12)

5.9.1.22 Umsetzung von 29b mit Cp_2ZrCl_2 

Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml TMPDA (hergestellt aus 0.6 g (2.3mmol) **3** in 30 ml TMPDA und 1.15 ml LDA umgesetzt) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.67 g (2.4 mmol) Cp_2ZrCl_2 dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

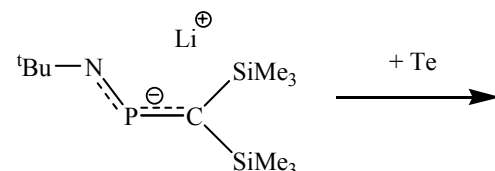
δ [ppm]= 303.6 (I= 1.3); 308.0 (I= 12); 419.7 (I= 10.1)

5.9.1.23 Umsetzung von 29b mit Selen

Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.6 g (2.3 mmol) **3** in und 1.15 ml 2 M LDA 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.18 g (2.3 mmol) Selen dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm]= - 3.9 ($J_{\text{P,Se}}$ = 280 Hz) I = 8; 30.4 (I= 6.7) 43.9 (I = 12)

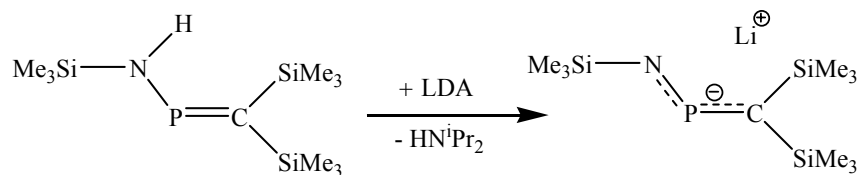
5.9.1.24 Umsetzung von 29b mit Tellur

Zu einer Lösung von **29b** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.9 mmol) **3** und 0.95 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.24g (1.9 mmol) Tellur dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm]= -44.8 (I= 3); 307.7 (I= 12)

5.9.2 Darstellung von Lithium-trimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (29a)



Zu einer Lösung von 0.5 g (1.8 mmol) **4** in 30 ml Lösungsmittel wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.9 ml (1.8 mmol) 2 M Lithiumdiisopropylamid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wurde gelöst und weiter umgesetzt bzw. versucht zu kristallisieren.

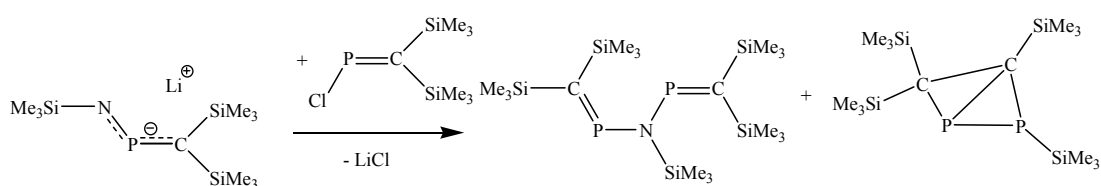
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= (siehe Tabelle 5.2)

Lösungsmittel	³¹P-NMR (C ₆ D ₆ , 200 MHz) δ [ppm]=
Diethylether	416.8
THF	407.2
Monoglyme	397.8
TMEDA	418.1
C ₆ D ₆	409.1
Pentan	413.1

Tabelle 5.2 ³¹P-NMR chemische Verschiebungen in ppm von Verbindung **29a** in verschiedenen Lösungsmitteln.

5.9.2.1 Umsetzung von **29a** mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan

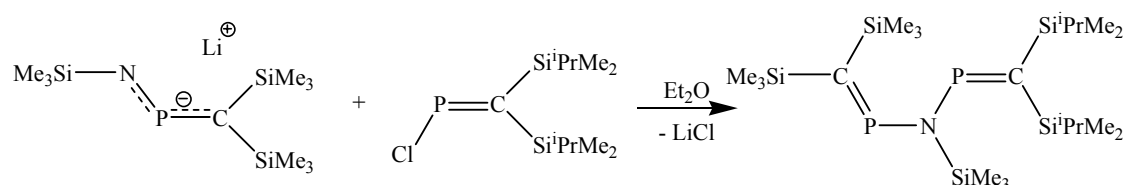


Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.6 g (2 mmol) **4** und 1 ml 2 M LDA in 30 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.45 g (2 mmol) **1** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen. Offenbar ist ein Gemisch von Verbindung **14a** und Verbindung **33** entstanden.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= -161.6 (d, 241 Hz) - 119.1 (d, 241 Hz) I= 40.2; 363.4 (I= 14.1)

5.9.2.2 Umsetzung von **29a** mit P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)-methylen]phosphan

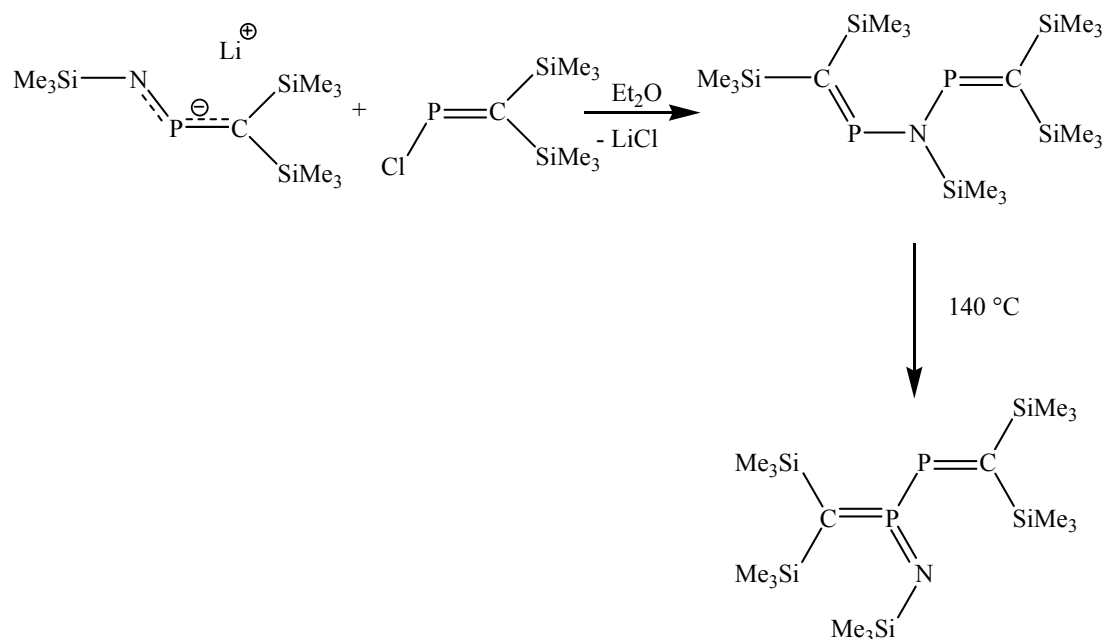


Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 0.9 ml 2 M LDA in 30 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.49 g (1.8 mmol) **2** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 362.2 (d, 16 Hz); 365.5 (d, 16 Hz)

5.9.2.3 Thermische Belastung der Verbindung **14a**



Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.7 g (2.3 mmol) **4** und 1.15 ml 2 M LDA in 30 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.52 g (2.3 mmol) **1** zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung spektroskopisch untersucht, wobei folgende Resonanzen zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 311.3 (I = 2.0); 346.6 (I = 1.9); 353.9 (I = 0.7); 363.3 (I = 12); 384.9 (I = 0.9)

Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen, wobei ein braunes Öl hinterblieb. Ein Versuch zur Destillation des Öls wurde bei 140 °C und 10⁻⁷ mbar durchgeführt, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden:

Erste Fraktion (80 °C)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 310.1 (I = 12.0); 384.0 (I = 2.3); 404.8 (I = 2.1)

Zweite Fraktion (100 °C)

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 309.9 (I= 12.0); 345.6 (I= 1.6); 367.2 (d, 145 Hz; I= 2.8); 383.8 (I= 5.1); 404.7 (I= 11.4)

Der Destillationsrückstand wurde auch spektroskopisch untersucht, wobei folgende Resonanzen auftraten:

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm]= 0.22 (SiCH₃); 0.27 (SiCH₃)

¹³C-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm]= 1.1 (SiCH₃); 1.4 (SiCH₃); 2.3 (SiCH₃); 3.2 (SiCH₃); 3.6 (SiCH₃); 186.1 (d, 96 Hz; PCSi)

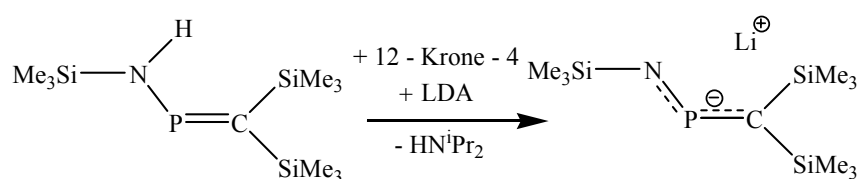
²⁹Si-NMR (C₆D₆, 200 MHz):

δ [ppm]= - 9.7 (d, 14 Hz); - 3.4; - 2.8; 2.4 ; 6.6 (d, 24 Hz)

³¹P-NMR (C₆D₆, 400 MHz)

δ [ppm]= 66.1 (d, 146 Hz) 367.5 (d, 146 Hz)

5.9.2.4 Umsetzung von 29a mit 12-Krone-4

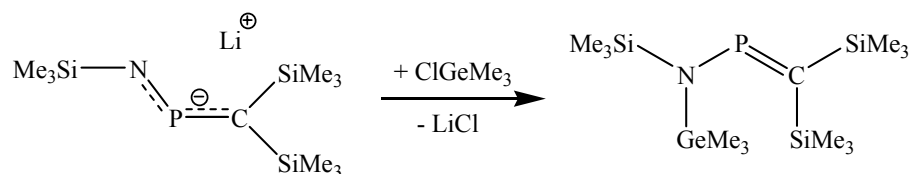


Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 0.9 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.8 mmol 12-Krone-4 zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 395.4

5.9.2.5 Umsetzung von **29a** mit Trimethylchlorgerman



Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 0.9 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.28 g (1.8 mmol) Trimethylchlorgerman zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz):

δ [ppm] = 0.01 (NSiCH_3); 0.13 (CSiCH_3); 0.38 (GeCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz):

δ [ppm] = 1.7 (SiCH_3); 4.0 (SiCH_3); 4.5 (GeCH_3); 186.1 (d, 96 Hz; PCSi)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz)

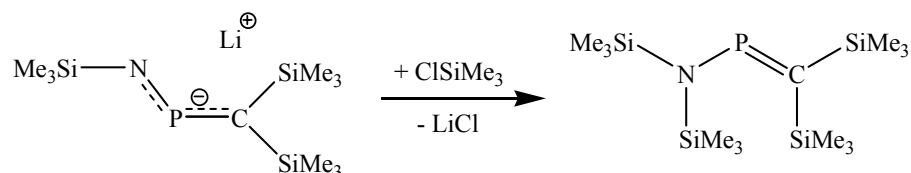
δ [ppm] = 393.6 (I = 12); 404.3 (I = 5.2)

In einem NMR-Versuch wurde ein Tropfen des Chlorphosphaalkens **1** zugesetzt. Die NMR-Kontrolle zeigte folgende Resonanzen:

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz)

δ [ppm] = 323.1 (I = 0.6); 342.7 (I = 10.3); 352.3 (I = 1.3); 362.9 (I = 3.2); 405.5 (I = 2.6)

5.9.2.6 Umsetzung von **29a** mit Trimethylchlorsilan



Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.25 g (0.9 mmol) **4** und 0.45 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.1 g (0.9 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das

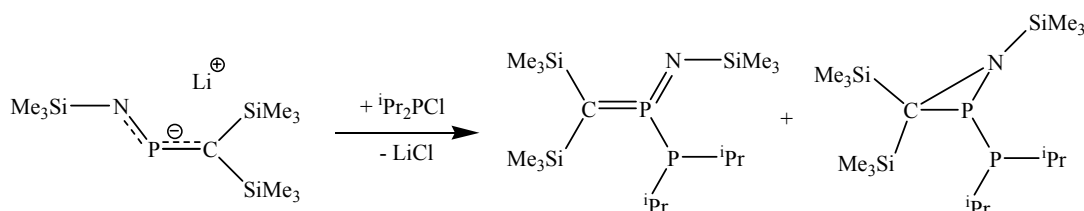
entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 385.2

Die Darstellung der Verbindung **5** gelingt auch durch Deprotonierung des Hexamethyldisilazans mit n-Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **1** (siehe 5.2.5).

5.9.2.7 Umsetzung von **29a** mit Diisopropylchlorphosphan

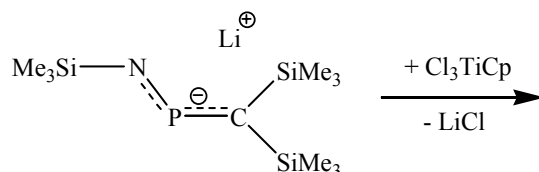


Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml DME (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 0.9 ml 2 M LDA in 30 ml DME) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.27 g (1.8 mmol) Diisopropylchlorphosphan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 133.5 (d, 373 Hz) 44.2 (d, 373 Hz); 70.9 (d, 286 Hz) -12.3 (d, 286 Hz); 80.4

5.9.2.8 1:1- Umsetzung von **29a** mit CpTiCl₃



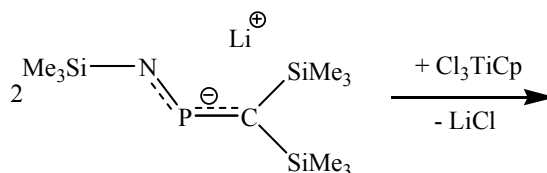
Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** in und 0.9 ml 2 M LDA 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.39 g (1.8 mmol) CpTiCl₃ in 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = - 52 (I = 12.1); 353.4 (6.4)

5.9.2.9 2:1- Umsetzung von **29a** mit CpTiCl₃

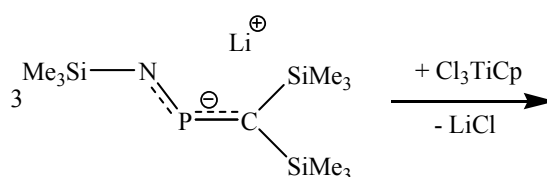


Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 0.9 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.2 g (0.9 mmol) CpTiCl₃ in 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = - 30.2 (d, 188 Hz) 362.2 (d, 186 Hz) I = 44; 309.9 (I = 9.2); 353.3 (I = 10.1)

5.9.2.10 3:1- Umsetzung von **29a** mit CpTiCl₃



Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 0.9 ml 2 M LDA in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.13 g (0.6 mmol) CpTiCl₃ in 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

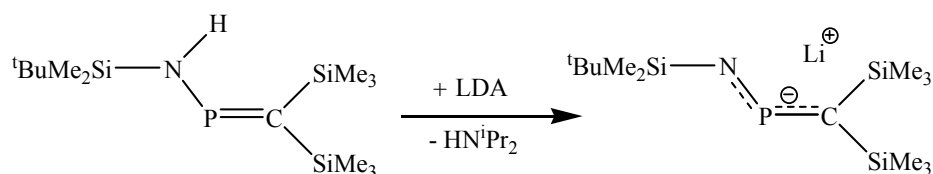
δ [ppm] = - 32.0 (I = 2.6); 309.9 (I = 8.2); 322.8 (I = 15.1); 362.5 (I = 5.4); 404.9 (I = 4.7)

Anschließend wurde der Rückstand mit 20 ml Toluol versetzt. Die Lösung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = - 51.7 (I = 7.1); 54.9 (d, 137 Hz) I = 5.1; 310.2 (I = 2.5); 323.2 (I = 5.5); 361.7 (I = 1.4); 363.5 (d, 61 Hz) I = 5.3; 408.0 (I = 3.1)

5.9.3 Darstellung von Lithium-tert-butyldimethylsilylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen] phosphan (29d)

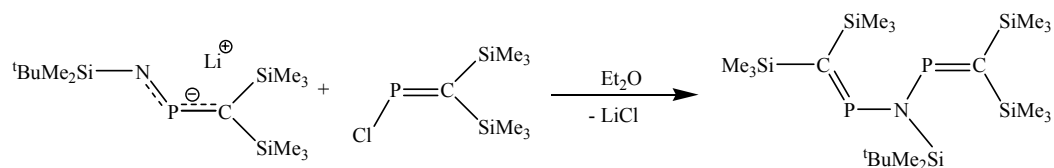


Zu einer Lösung von 0.8 g (3.4 mmol) **9** in 30 ml Diethylether wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.7 ml (3.4 mmol) 2 M Lithiumdiisopropylamid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wurde gelöst und weiter umgesetzt bzw. versucht zu kristallisieren.

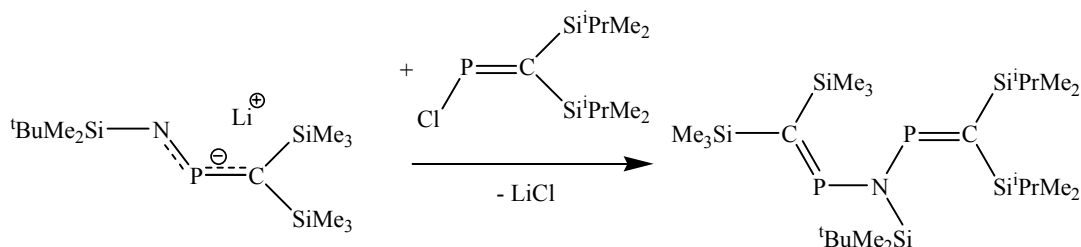
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 417.4

5.9.3.1 Umsetzung von 29d mit P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan



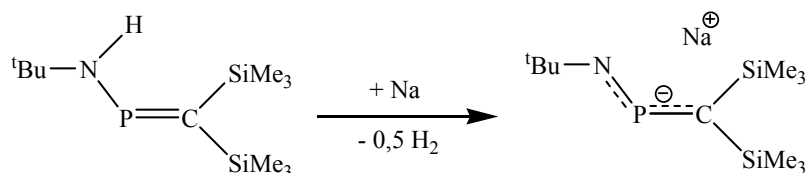
Zu einer Lösung von **29d** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.5 g (1.7 mmol) **9** und 0.85 ml 2 M LDA in 30 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.38 g (1.7 mmol) **1** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 311.6 (I = 1.4); 362.1 (I = 12)**5.9.3.2 Umsetzung von 29d mit P-Chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)-methylen]phosphan**

Zu einer Lösung von **29d** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.5 g (1.7 mmol) **9** und 0.85 ml 2 M LDA in 30 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.46 g (1.7 mmol) **2** zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz) δ [ppm] = 311.7 (I = 1.2); 353.9 (I = 1.2); 354.7 (I = 2.5); 361.3 (d, 20 Hz)

363.8 (d, 20 Hz) (I = 23.9)

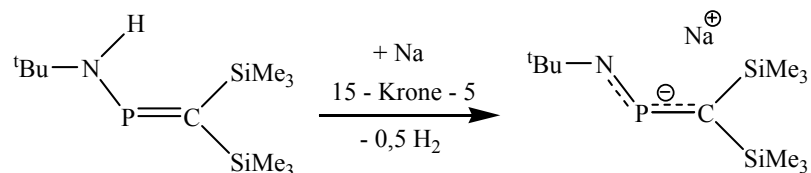
5.10 Metallierung mit Natrium**5.10.1 Darstellung von Natrium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (70)**

Eine Lösung von 0.5 g (1.9 mmol) **3** in 30 ml Lösungsmittel und 0.06 g (2.4 mmol) Natrium wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Deprotonierung gelingt nicht mit allen Lösungsmitteln, da bei manchen Kettenöffnungen stattfinden.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= Siehe Tabelle 5.3

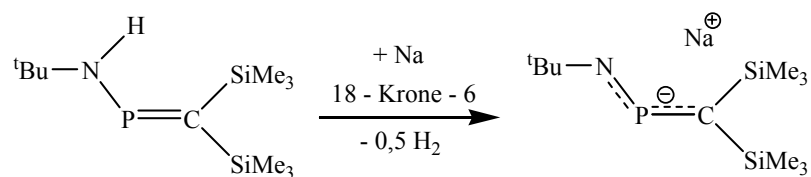
Lösungsmittel	³¹P-NMR (C ₆ D ₆ , 200 MHz) δ [ppm]=
Toluol	429.7
THF	417.7
Diglyme	381.5; 270.2; 21.2
Tetraglyme	270.1; 21.3; 15.6
PMTDA	273.9; 22.0; 16.4

Tabelle 5.3. Beobachtete Ergebnisse im ³¹P-NMR (in ppm)bei den Metallierungen von **3** mit Natrium in verschiedenen Lösungsmitteln.**5.10.1.1 Umsetzung von 70 mit 15-Krone-5**

Zu einer Lösung von **70** in 30 ml Toluol (hergestellt aus 0.5 g (1.9 mmol) **3** und 0.06 g (2.4 mmol) Natrium in 30 ml Toluol) wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.9 mmol 15-Krone-5 zugetropft.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 395.2

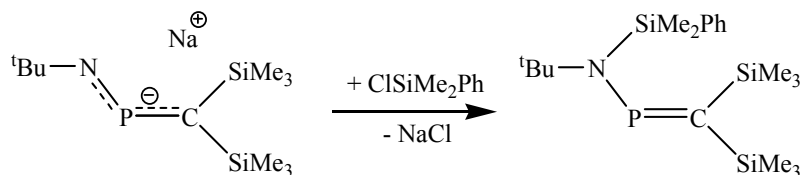
5.10.1.2 Umsetzung von 70 mit 18-Krone-6

Zu einer Lösung von **70** in 30 ml Toluol (hergestellt aus 0.5 g (1.9 mmol) **3** und 0.06 g (2.4 mmol) wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.8 mmol 18 – Krone - 6 dazugegeben.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 396.8

5.10.1.3 Umsetzung von **70** mit Phenyldimethylchlorsilan



Zu einer Lösung von **70** in 30 ml Toluol (hergestellt aus 0.6 g (2 mmol) **3** und 0.06 g (2.4 mmol) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.34 g (2 mmol) Phenyldimethylchlorsilan zugetropft.

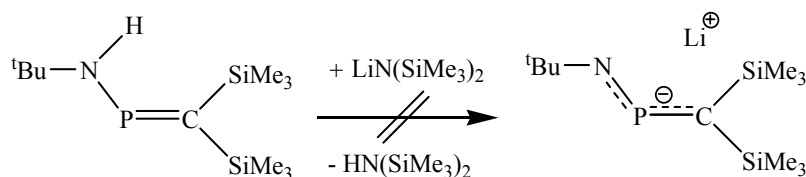
³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 307.6 (I= 6); 390.7 (I= 12)

5.11 Umsetzung mit anderen Metallierungsmitteln

5.11.1 Umsetzungen von **3**

5.11.1.1 Umsetzung mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid

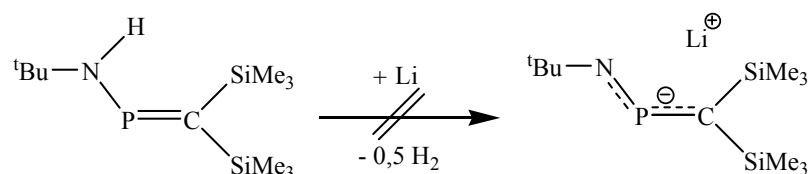


Zu einer Lösung von 0.5 g (1.8 mmol) **3** in 30 ml Lösungsmittel wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.2 ml (1.8 mmol) 1.5 M Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (frisch hergestellt aus Hexamethyldisilazan und nButyllithium) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 308.1

5.11.1.2 Umsetzung mit Lithium

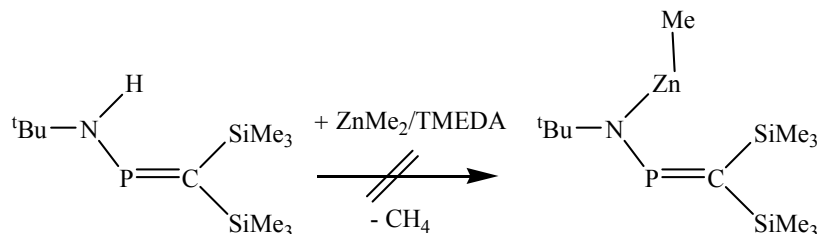


Eine Lösung von 0.55 g (2 mmol) **3** in 30 ml Toluol und 13mg (2 mmol) Lithium wurden 24 Stunden zum Sieden erhitzt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 308.2

5.11.1.3 Umsetzung mit Dimethylzink

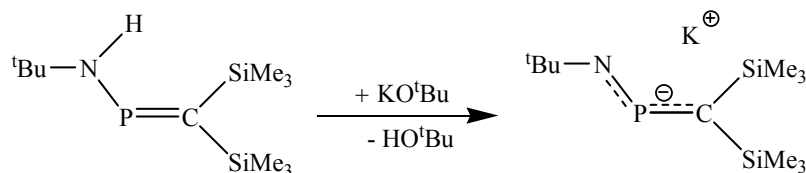


Zu einer Lösung von 0.5 g (1.8 mmol) **3** in 30 ml TMEDA wurden bei - 30 °C unter Rühren 0.18 g (1.9 mmol) Dimethylzink in 10 ml TMEDA zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. ³¹P-NMR Kontrolle zeigte, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 4 Stunden beim Sieden gerührt. Nach Abkühlen bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung erneut spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale auftraten:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = -41.0 (I = 12); 11.7 (I = 2.6); 33.0 (I = 2)

5.11.1.4 Umsetzung mit Kalium-tert-butoxid (Darstellung von Kalium-tert-butylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**71b**))

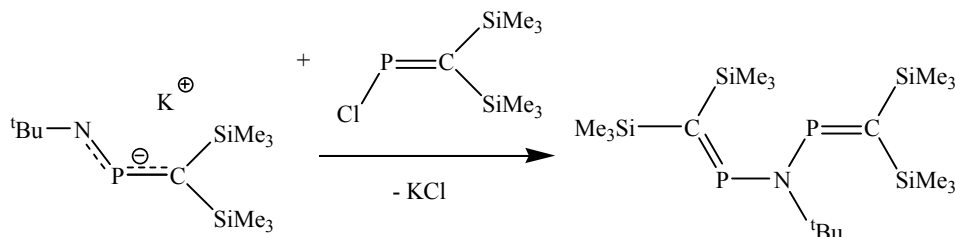


Zu einer Suspension von 150 mg Kalium-tert-butoxid (1.3 mmol) in THF wurden 0.35 g (1.3 mmol) **3** langsam zugetropft, wobei Gelbfärbung auftrat. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 406.7

5.11.1.4.1 Umsetzung von **71b** mit *P*-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan



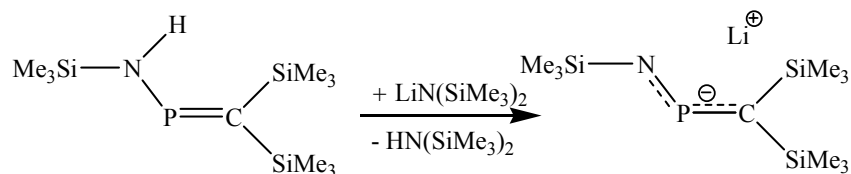
Zu einer Lösung von **71b** in 30 ml THF (hergestellt aus 0.35g **3** und 0.15 g Kalium-tert-butoxid, umgesetzt in 30 ml THF) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.29 g (1.3 mmol) **1** zugetropft.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 345 (I = 12); 354 (I = 3.1)

5.11.2 Umsetzungen von **4**

5.11.2.1 Umsetzung mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid

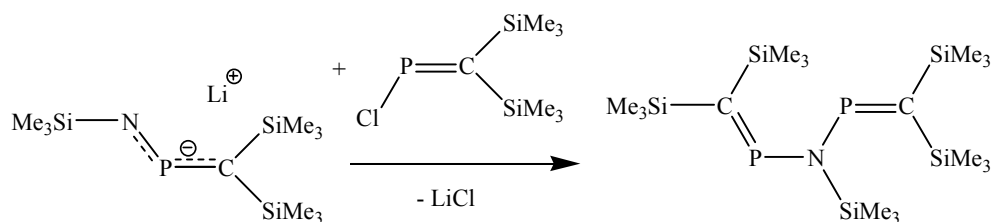


Zu einer Lösung von 0.5 g (1.8 mmol) **4** in 30 ml Lösungsmittel wurden bei - 40 °C unter Rühren 1.2 ml 1.8 mmol 1.5 M Lithiumbistrimethylsilylamid (frisch hergestellt aus Hexamethyldisilazan und n-Butyllithium) zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 422.3

5.11.2.1.1 Umsetzung mit *P*-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

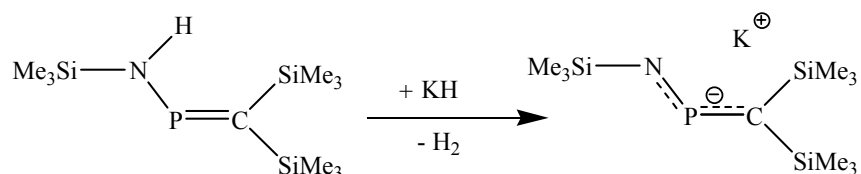


Zu einer Lösung von **29a** in 30 ml Diethylether (hergestellt aus 0.5 g (1.8 mmol) **4** und 1.2 ml 1.5 M Lithiumbistrimethylsilylamid in 30 ml Diethylether) wurden bei - 40 °C unter Rühren 0.4 g (1.8 mmol) **1** zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 30 ml Pentan dazugegeben. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite abfiltriert und Pentan abgezogen.

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm] = 345.1 (I=2.1); 363.4 (I= 12)

5.11.2.2 Umsetzung mit Kaliumhydrid

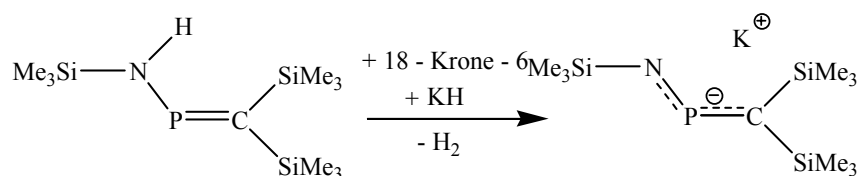


Zu einer Suspension von 70 mg Kaliumhydrid (1.75 mmol) in THF wurden 0.41 g (1.5 mmol) **4** langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen.

³¹P-NMR(C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 411.1

5.11.2.2.1 Umsetzung mit 18 – Krone – 6

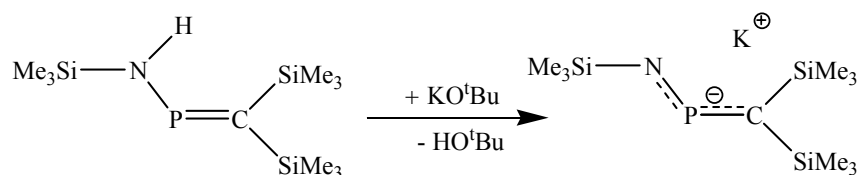


Die bei 5.11.2.2 erhaltene Lösung wurde mit 2 mmol 18-Krone-6 umgesetzt und 4 Stunden gerührt.

³¹P-NMR(C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 394.1

5.11.2.3 Umsetzung mit Kalium-tert-butoxid

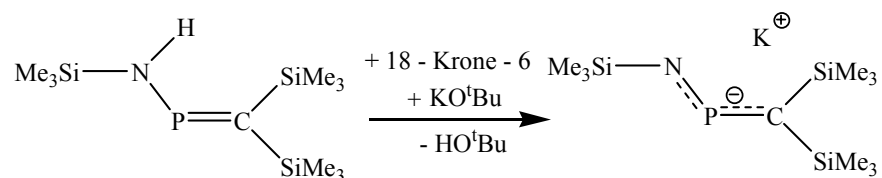


Zu einer Suspension von 300 mg (2.6 mmol) Kalium-tert-butoxid in THF wurden 0.7 g (2.6 mmol) **4** langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Die Reaktionsmischung wurde spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 5.7 (I= 4.2); 134.5 (I= 3.6); 404.4 (I= 12)

5.11.2.3.1 Umsetzung mit 18-Krone-6



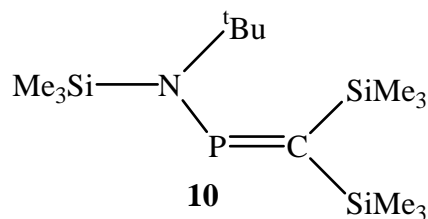
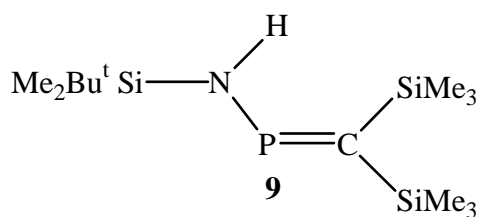
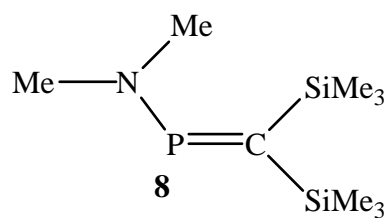
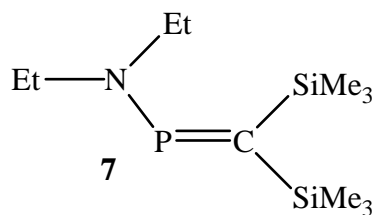
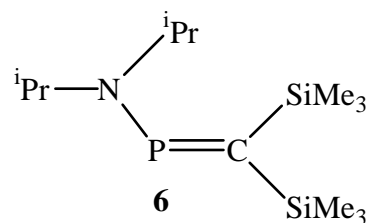
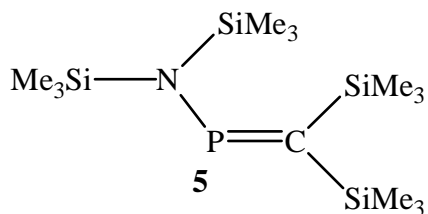
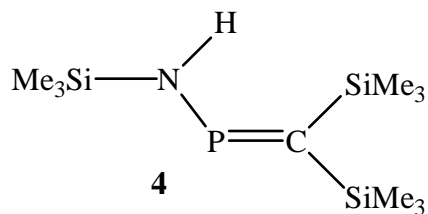
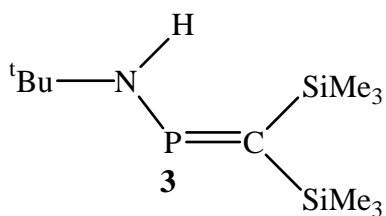
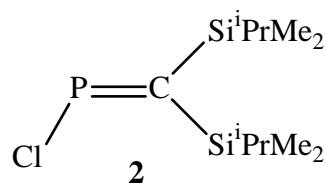
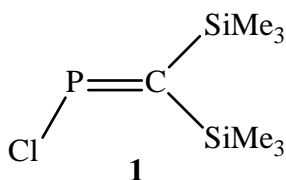
Nach der Zugabe von 3 mmol 18-Krone-6 wurde die Reaktionsmischung 3 Stunden nachgerührt und spektroskopisch untersucht, wobei folgende Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren:

³¹P-NMR (C₆D₆, 200 MHz)

δ [ppm]= 1.6 (I= 5.2); 129.7 (I= 7.8); 394.4 (I= 12)

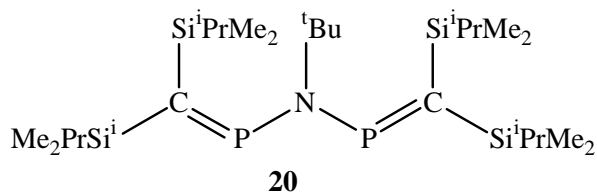
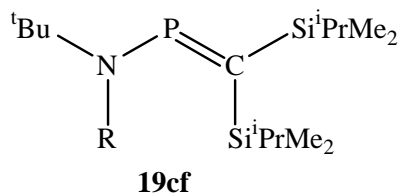
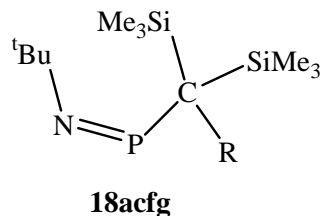
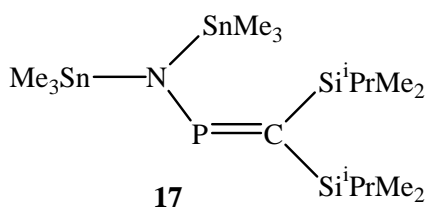
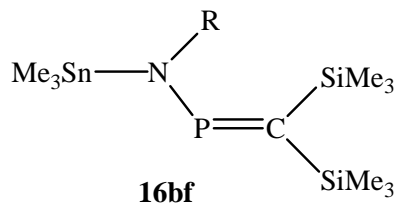
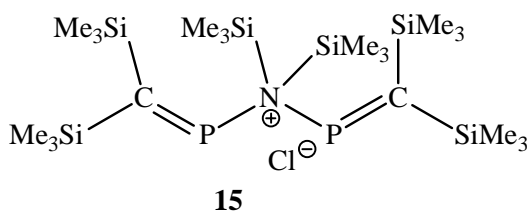
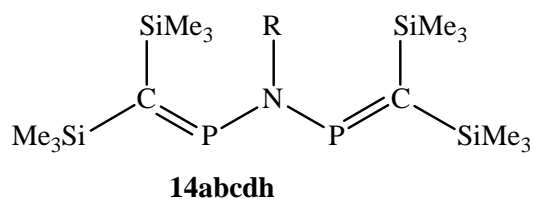
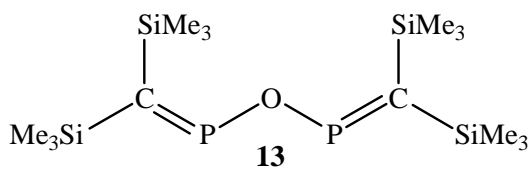
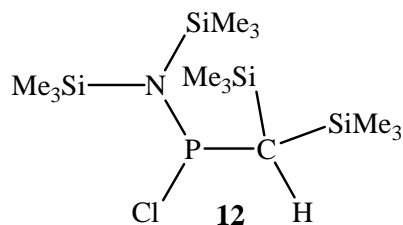
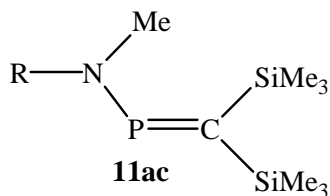
6 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu
 b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr
 c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu



6. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

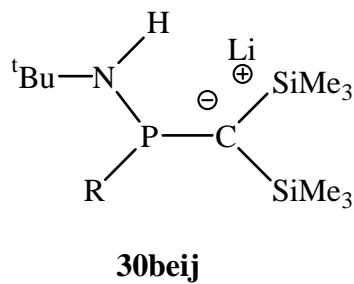
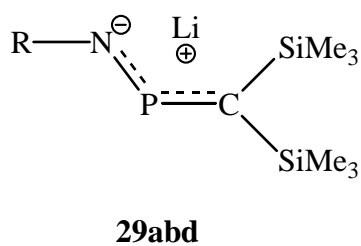
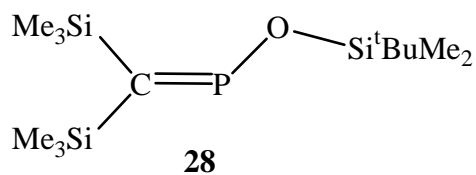
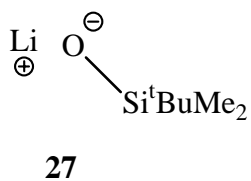
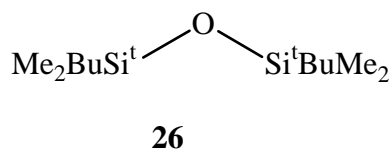
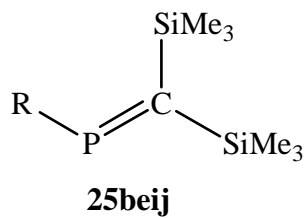
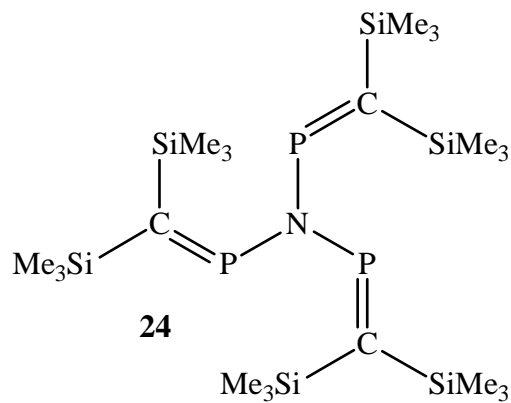
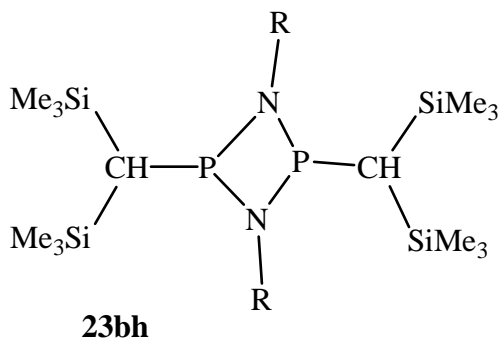
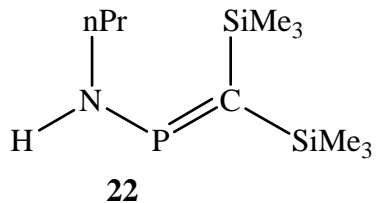
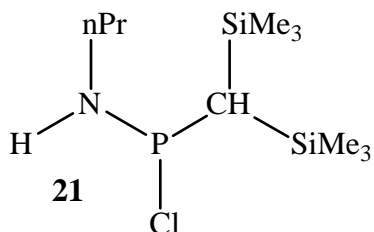
a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu
 b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr
 c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu



a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu

b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr

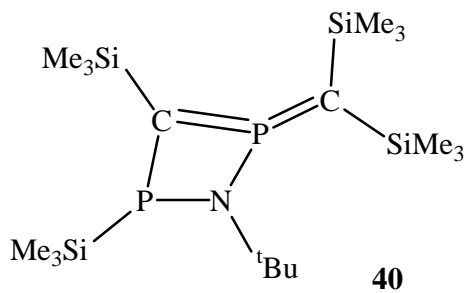
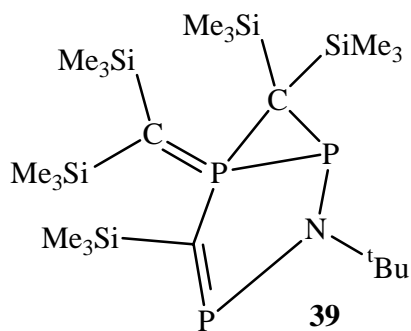
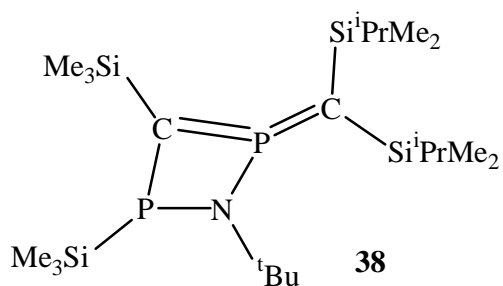
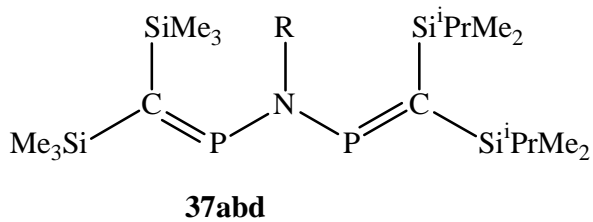
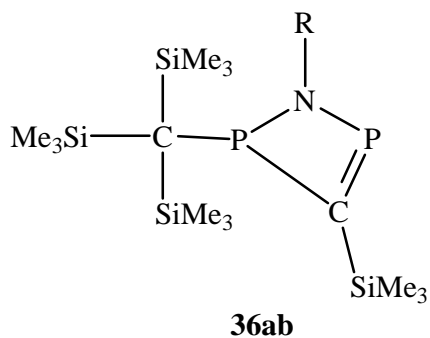
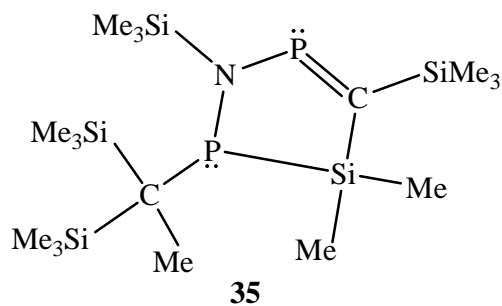
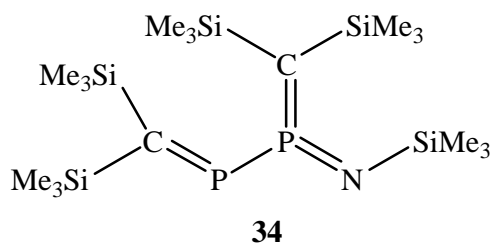
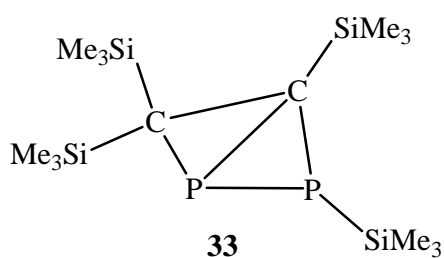
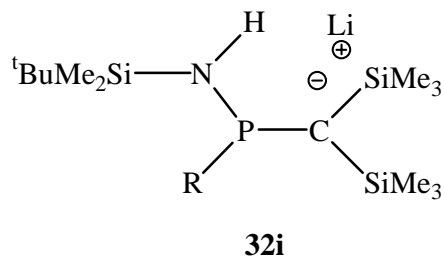
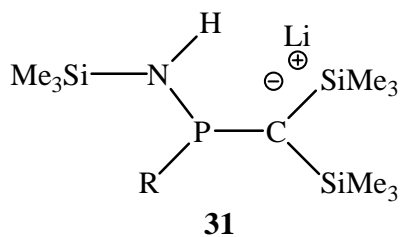
c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu



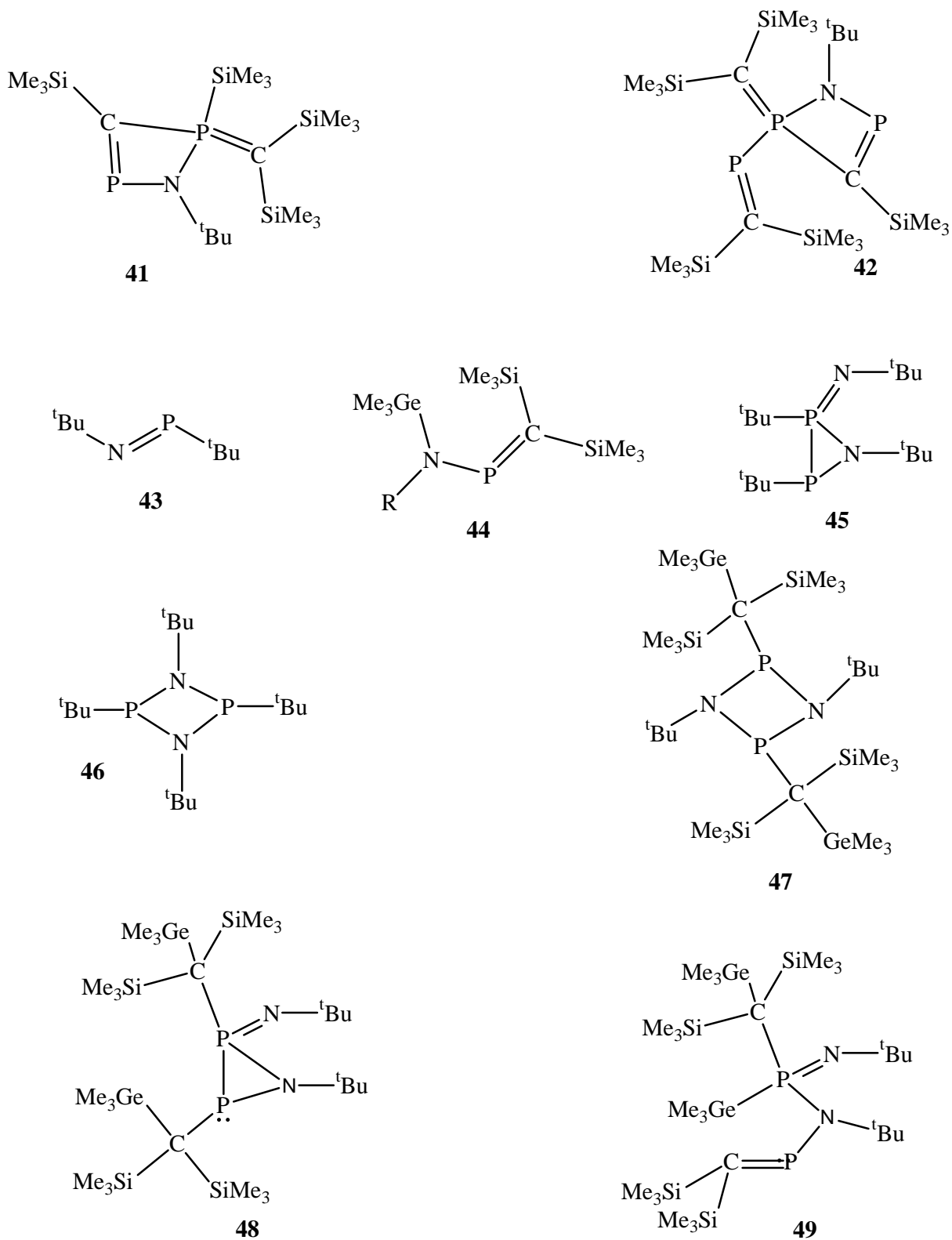
a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu

b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr

c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu

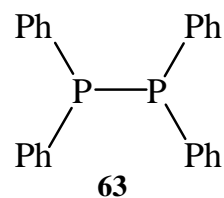
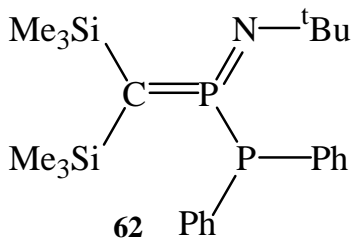
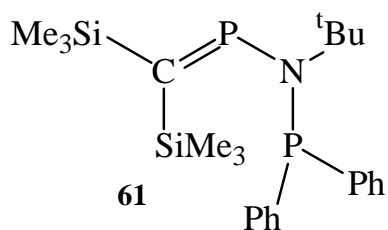
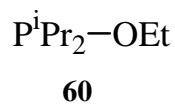
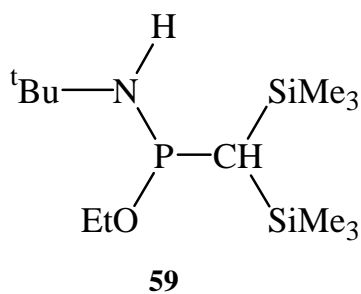
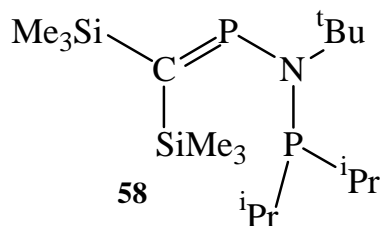
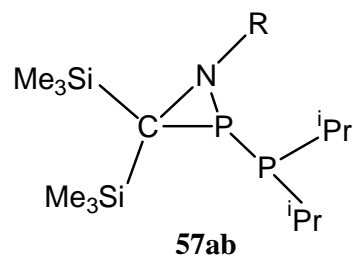
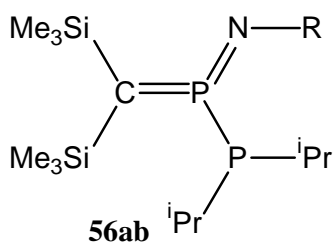
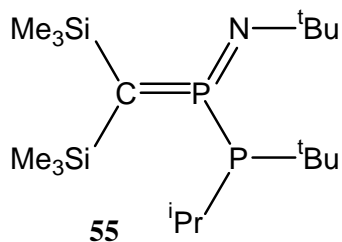
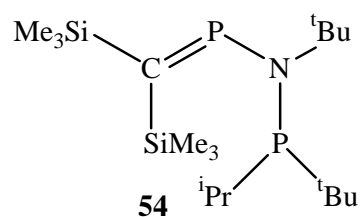
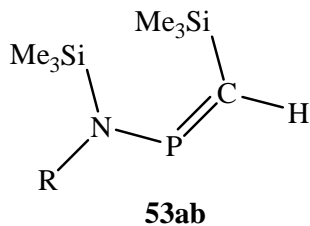
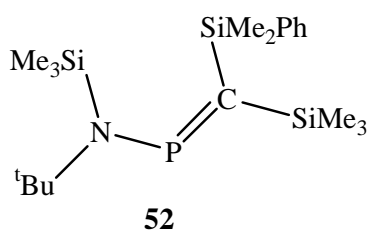
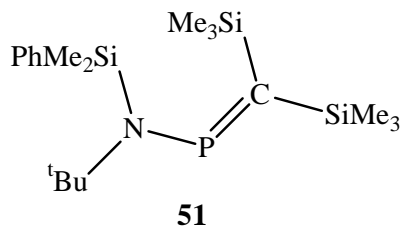
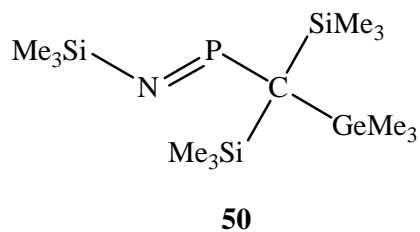


- a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu
 b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr
 c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu



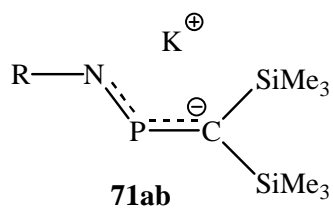
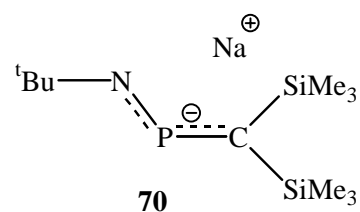
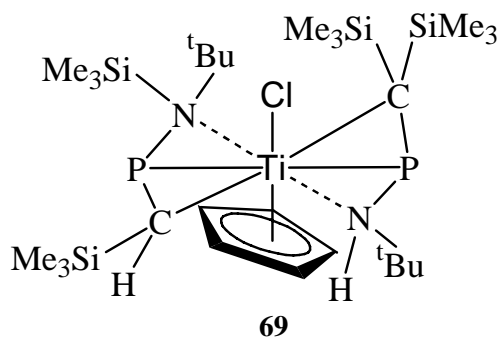
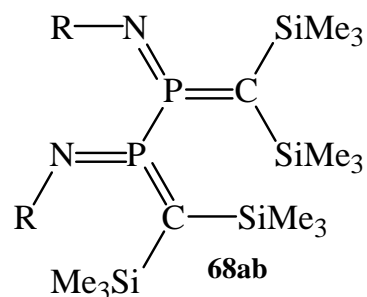
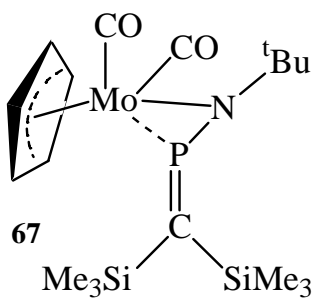
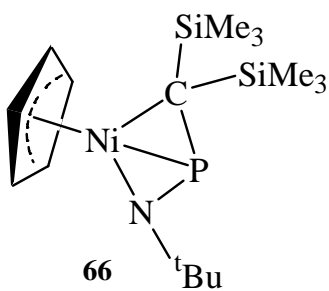
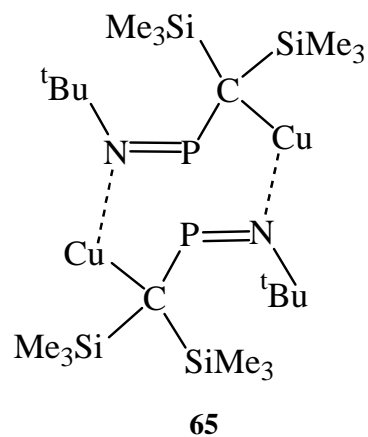
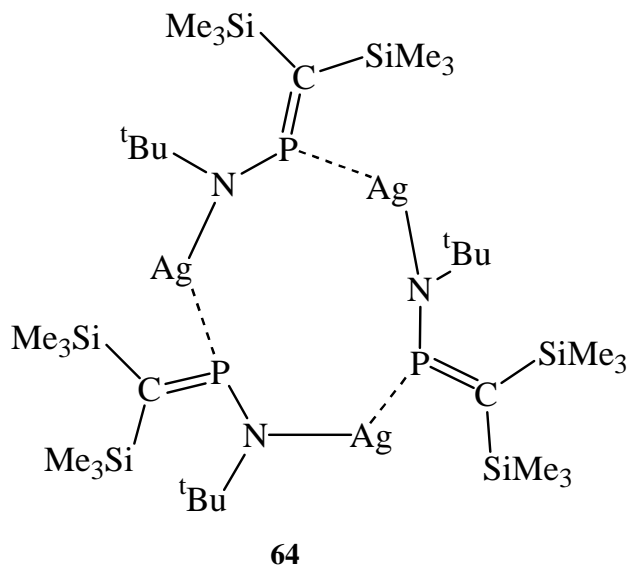
6. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu
 b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr
 c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu



6. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

a: R = SiMe₃ d: R = Si^tBuMe₂ g: R = GeMe₃ j: R = s-Bu
 b: R = ^tBu e: R = Me h: R = n-Pr
 c: R = H f: R = SnMe₃ i: R = n-Bu



7. Anhang

7.1 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung	Std.	Stunden	ml	Mililiter
ber.	Berechnet	Tab.	Tabelle	mmol	Milimol
z. B.	zum Beispiel	Kp.	Kochpunkt	mbar	Milibar
ca.	circa	h	Stunde	M	Molmase
gef.	Gefunden	g	Gramm	d. h.	das heißt
bzw.	beziehungsweise				

DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en
DBO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DME	Ethylenglycoldimethylether
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMPDA	N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-propandiamin

R	Alkyl, Aryl	Ph	Phenyl
Me	Methyl	Mes*	Supermesityl,
M	Metall		2,4,6-Tri- <i>tert.</i> -butylphenyl
Et	Ethyl	Hal	Halogen
Pr	Propyl	Cp	Ciclopentadienyl
Bu	Butyl		

NMR	Nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
J	Kopplungskonstante
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
b	breit
δ	chemische Verschiebung
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

7.2 Strukturdaten

7.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 39

Strukturkennzeichen	swirib	
Summenformel	C ₂₂ H ₅₄ N P ₃ Si ₅	
Molmasse	566.02	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Krystallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 11.1309(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.9649(15) Å	$\beta = 104.454(2)^\circ$
	c = 18.4626(16) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3376.0(5) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.114 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.366 mm ⁻¹	
F(000)	1232	
Krystallgröße	0.30 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.65 bis 30.53°	
Indexgrenzen	-15<=h<=15, -24<=k<=24, -26<=l<=26	
Anzahl der gemessenen Reflexe	39724	
Unabhängige Reflexe	10280 [R(int) = 0.1464]	
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.9 %	
Absorptionkorrektur	Keine	
Strukturverfeinerung	Kleinste fehlerquadrate an F ² (Full Matrix)	
Daten / Restraints / Parameter	10280 / 0 / 298	
Übereinstimmungsgüte an F ²	0.911	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1298	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1662, wR2 = 0.1613	
Größtes Maximum und Minimum	1.300 und -0.491 e.Å ⁻³	

Tabelle 7.2.1.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2963.3(8)	2384.6(5)	1214.1(5)	11.9(2)
P(2)	3794.7(8)	3557.0(5)	1462.2(5)	14.9(2)
P(3)	5737.2(8)	2324.3(6)	1633.6(5)	18.5(2)
Si(1)	311.3(9)	1667.2(6)	718.9(6)	21.3(2)
Si(2)	1745.3(9)	1974.3(7)	2432.3(6)	21.8(2)
Si(3)	1658.5(9)	3905.3(6)	288.9(5)	16.4(2)
Si(4)	3749.5(9)	2954.7(6)	-300.6(5)	18.7(2)
Si(5)	4568.7(10)	736.1(6)	1413.2(6)	20.5(2)
N	5331(2)	3281.3(16)	1683.6(15)	14.5(6)
C(1)	-272(4)	697(2)	985(2)	38.8(11)
C(2)	638(4)	1527(2)	-224(2)	27.4(9)
C(3)	-1088(3)	2330(2)	608(2)	31.3(10)
C(4)	3102(4)	2504(3)	3023(2)	40.5(12)
C(5)	338(4)	2443(3)	2622(2)	46.3(13)
C(6)	1748(4)	951(3)	2817(3)	50.8(14)
C(7)	1696(3)	2000(2)	1427.6(19)	15.7(7)
C(8)	2978(3)	3134(2)	504.3(18)	15.2(7)
C(9)	319(3)	3649(2)	-511(2)	26.3(9)
C(10)	1006(3)	4102(2)	1113(2)	22.0(8)
C(11)	2384(3)	4842(2)	59(2)	25.1(9)
C(12)	4064(4)	1898(2)	-445(2)	31.8(10)
C(13)	2742(4)	3271(2)	-1222(2)	29.5(9)
C(14)	5213(4)	3533(3)	-167(2)	35.3(11)
C(15)	4379(3)	1847(2)	1354.1(18)	16.1(7)
C(16)	3204(4)	192(2)	861(3)	37.1(11)
C(17)	4889(4)	436(2)	2407(2)	38.1(11)
C(18)	5945(4)	452(2)	1071(2)	35.9(11)
C(19)	6253(3)	3877(2)	2130(2)	18.5(8)
C(20)	6093(3)	4663(2)	1724(2)	26.5(9)
C(21)	7561(3)	3585(2)	2207(2)	29.6(9)
C(22)	6002(3)	3956(2)	2902.7(19)	26.0(9)

Tabelle 7.2.1.2 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **39**.

P(1)-C(7)	1.688(3)	Si(3)-C(9)	1.869(4)
P(1)-C(15)	1.783(3)	Si(3)-C(10)	1.873(4)
P(1)-C(8)	1.829(3)	Si(3)-C(11)	1.878(4)
P(1)-P(2)	2.1933(13)	Si(3)-C(8)	1.933(3)
P(2)-N	1.720(3)	Si(4)-C(12)	1.858(4)
P(2)-C(8)	1.915(3)	Si(4)-C(14)	1.864(4)
P(3)-C(15)	1.679(3)	Si(4)-C(13)	1.867(4)
P(3)-N	1.694(3)	Si(4)-C(8)	1.917(3)
Si(1)-C(7)	1.844(4)	Si(5)-C(16)	1.851(4)
Si(1)-C(1)	1.879(4)	Si(5)-C(17)	1.851(4)
Si(1)-C(2)	1.879(4)	Si(5)-C(18)	1.860(4)
Si(1)-C(3)	1.890(4)	Si(5)-C(15)	1.896(4)
Si(2)-C(7)	1.843(3)	N-C(19)	1.526(4)
Si(2)-C(4)	1.859(4)	C(19)-C(21)	1.511(5)
Si(2)-C(5)	1.866(4)	C(19)-C(20)	1.519(5)
Si(2)-C(6)	1.875(4)	C(19)-C(22)	1.527(5)
C(7)-P(1)-C(15)	121.88(16)	C(4)-Si(2)-C(6)	107.5(2)
C(7)-P(1)-C(8)	126.42(16)	C(5)-Si(2)-C(6)	104.2(2)
C(15)-P(1)-C(8)	107.09(15)	C(9)-Si(3)-C(10)	106.78(17)
C(7)-P(1)-P(2)	129.45(13)	C(9)-Si(3)-C(11)	108.76(17)
C(15)-P(1)-P(2)	97.02(12)	C(10)-Si(3)-C(11)	107.99(16)
C(8)-P(1)-P(2)	55.97(11)	C(9)-Si(3)-C(8)	114.84(16)
N-P(2)-C(8)	109.39(14)	C(10)-Si(3)-C(8)	112.50(15)
N-P(2)-P(1)	98.37(10)	C(11)-Si(3)-C(8)	105.75(16)
C(8)-P(2)-P(1)	52.34(10)	C(12)-Si(4)-C(14)	109.7(2)
C(15)-P(3)-N	104.30(15)	C(12)-Si(4)-C(13)	103.80(18)
C(7)-Si(1)-C(1)	111.38(18)	C(14)-Si(4)-C(13)	106.00(18)
C(7)-Si(1)-C(2)	112.05(16)	C(12)-Si(4)-C(8)	113.66(16)
C(1)-Si(1)-C(2)	106.89(18)	C(14)-Si(4)-C(8)	111.05(16)
C(7)-Si(1)-C(3)	114.52(17)	C(13)-Si(4)-C(8)	112.15(16)
C(1)-Si(1)-C(3)	102.71(19)	C(16)-Si(5)-C(17)	109.7(2)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.65(18)	C(16)-Si(5)-C(18)	108.5(2)
C(7)-Si(2)-C(4)	113.23(17)	C(17)-Si(5)-C(18)	107.09(19)
C(7)-Si(2)-C(5)	111.32(17)	C(16)-Si(5)-C(15)	113.54(17)
C(4)-Si(2)-C(5)	106.3(2)	C(17)-Si(5)-C(15)	108.75(17)
C(7)-Si(2)-C(6)	113.6(2)	C(18)-Si(5)-C(15)	109.10(17)

C(19)-N-P(3)	120.7(2)	Si(4)-C(8)-Si(3)	114.35(17)
C(19)-N-P(2)	116.3(2)	P(3)-C(15)-P(1)	119.5(2)
P(3)-N-P(2)	120.71(16)	P(3)-C(15)-Si(5)	112.52(18)
P(1)-C(7)-Si(2)	115.33(19)	P(1)-C(15)-Si(5)	126.78(19)
P(1)-C(7)-Si(1)	123.50(19)	C(21)-C(19)-C(20)	109.0(3)
Si(2)-C(7)-Si(1)	121.11(18)	C(21)-C(19)-N	109.7(3)
P(1)-C(8)-P(2)	71.69(12)	C(20)-C(19)-N	109.6(3)
P(1)-C(8)-Si(4)	122.08(18)	C(21)-C(19)-C(22)	109.7(3)
P(2)-C(8)-Si(4)	125.05(18)	C(20)-C(19)-C(22)	110.9(3)
P(1)-C(8)-Si(3)	118.40(17)	N-C(19)-C(22)	107.9(3)
P(2)-C(8)-Si(3)	95.60(15)		

Tabelle 7.2.1.3 Torsionwinkel [°] für **39**.

C(7)-P(1)-P(2)-N	140.08(18)
C(15)-P(1)-P(2)-N	-2.17(15)
C(8)-P(1)-P(2)-N	-108.08(16)
C(7)-P(1)-P(2)-C(8)	-111.8(2)
C(15)-P(1)-P(2)-C(8)	105.91(17)
C(15)-P(3)-N-C(19)	161.8(2)
C(15)-P(3)-N-P(2)	-0.3(2)
C(8)-P(2)-N-C(19)	145.8(2)
P(1)-P(2)-N-C(19)	-161.3(2)
C(8)-P(2)-N-P(3)	-51.3(2)
P(1)-P(2)-N-P(3)	1.65(18)
C(15)-P(1)-C(7)-Si(2)	75.9(2)
C(8)-P(1)-C(7)-Si(2)	-131.35(19)
P(2)-P(1)-C(7)-Si(2)	-58.4(2)
C(15)-P(1)-C(7)-Si(1)	-107.0(2)
C(8)-P(1)-C(7)-Si(1)	45.8(3)
P(2)-P(1)-C(7)-Si(1)	118.74(19)
C(4)-Si(2)-C(7)-P(1)	7.8(3)
C(5)-Si(2)-C(7)-P(1)	127.6(2)
C(6)-Si(2)-C(7)-P(1)	-115.2(2)
C(4)-Si(2)-C(7)-Si(1)	-169.4(2)
C(5)-Si(2)-C(7)-Si(1)	-49.6(3)
C(6)-Si(2)-C(7)-Si(1)	67.6(3)
C(1)-Si(1)-C(7)-P(1)	136.4(2)

C(2)-Si(1)-C(7)-P(1)	16.7(3)
C(3)-Si(1)-C(7)-P(1)	-107.6(2)
C(1)-Si(1)-C(7)-Si(2)	-46.6(3)
C(2)-Si(1)-C(7)-Si(2)	-166.3(2)
C(3)-Si(1)-C(7)-Si(2)	69.4(3)
C(7)-P(1)-C(8)-P(2)	117.04(17)
C(15)-P(1)-C(8)-P(2)	-86.95(14)
C(7)-P(1)-C(8)-Si(4)	-122.5(2)
C(15)-P(1)-C(8)-Si(4)	33.5(2)
P(2)-P(1)-C(8)-Si(4)	120.4(2)
C(7)-P(1)-C(8)-Si(3)	30.6(3)
C(15)-P(1)-C(8)-Si(3)	-173.38(18)
P(2)-P(1)-C(8)-Si(3)	-86.43(18)
N-P(2)-C(8)-P(1)	85.60(14)
N-P(2)-C(8)-Si(4)	-31.2(2)
P(1)-P(2)-C(8)-Si(4)	-116.8(2)
N-P(2)-C(8)-Si(3)	-156.30(13)
P(1)-P(2)-C(8)-Si(3)	118.10(16)
C(12)-Si(4)-C(8)-P(1)	16.3(3)
C(14)-Si(4)-C(8)-P(1)	-108.0(2)
C(13)-Si(4)-C(8)-P(1)	133.6(2)
C(12)-Si(4)-C(8)-P(2)	105.5(2)
C(14)-Si(4)-C(8)-P(2)	-18.7(3)
C(13)-Si(4)-C(8)-P(2)	-137.1(2)
C(12)-Si(4)-C(8)-Si(3)	-137.9(2)
C(14)-Si(4)-C(8)-Si(3)	97.9(2)
C(13)-Si(4)-C(8)-Si(3)	-20.5(2)
C(9)-Si(3)-C(8)-P(1)	-94.0(2)
C(10)-Si(3)-C(8)-P(1)	28.4(2)
C(11)-Si(3)-C(8)-P(1)	146.04(19)
C(9)-Si(3)-C(8)-P(2)	-166.22(15)
C(10)-Si(3)-C(8)-P(2)	-43.80(19)
C(11)-Si(3)-C(8)-P(2)	73.86(17)
C(9)-Si(3)-C(8)-Si(4)	61.1(2)
C(10)-Si(3)-C(8)-Si(4)	-176.47(17)
C(11)-Si(3)-C(8)-Si(4)	-58.8(2)
N-P(3)-C(15)-P(1)	-1.7(2)
N-P(3)-C(15)-Si(5)	-170.19(16)
C(7)-P(1)-C(15)-P(3)	-143.7(2)

C(8)-P(1)-C(15)-P(3)	59.0(2)
P(2)-P(1)-C(15)-P(3)	2.5(2)
C(7)-P(1)-C(15)-Si(5)	23.0(3)
C(8)-P(1)-C(15)-Si(5)	-134.4(2)
P(2)-P(1)-C(15)-Si(5)	169.15(19)
C(16)-Si(5)-C(15)-P(3)	-162.9(2)
C(17)-Si(5)-C(15)-P(3)	74.7(2)
C(18)-Si(5)-C(15)-P(3)	-41.8(2)
C(16)-Si(5)-C(15)-P(1)	29.7(3)
C(17)-Si(5)-C(15)-P(1)	-92.8(3)
C(18)-Si(5)-C(15)-P(1)	150.8(2)
P(3)-N-C(19)-C(21)	23.0(4)
P(2)-N-C(19)-C(21)	-174.1(2)
P(3)-N-C(19)-C(20)	142.6(2)
P(2)-N-C(19)-C(20)	-54.4(3)
P(3)-N-C(19)-C(22)	-96.5(3)
P(2)-N-C(19)-C(22)	66.5(3)

7.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 56b

Strukturkennzeichen	noroc	
Summenformel	C ₁₈ H ₄₃ N P ₂ Si ₂	
Molmasse	391.65	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Krystalsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 10.2229(4) Å	α = 75.0860(10)°
	b = 10.4778(4) Å	β = 87.0040(10)°
	c = 13.0180(6) Å	γ = 69.5950(10)°
Zellvolumen	1261.80(9) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.031 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.268 mm ⁻¹	
F(000)	432	
Krystallgröße	0.31 x 0.29 x 0.26 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.62 bis 30.53°	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	26610	
Unabhängige Reflexe	7641 [R(int) = 0.0314]	
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.1 %	
Absorptionkorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten	
Max. und Min. Transmission	0.9335 und 0.7938	
Strukturverfeinerung	Kleinste fehlerquadrate an F ² (Full Matrix)	
Daten / Restraints / Parameter	7641 / 0 / 222	
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.030	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0884	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1029	
Größtes Maximum und Minimum	0.398 und -0.308 e.Å ⁻³	

Tabelle 7.2.2.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2523.4(3)	7433.9(3)	2624.8(3)	19.9(1)
P(2)	1074.2(4)	9106.0(4)	3272.4(3)	21.3(1)
Si(1)	5327.6(5)	7022.5(5)	1517.3(4)	37.0(1)
Si(2)	4821.4(4)	7839.0(4)	3760.1(4)	32.0(1)
N	1704.9(13)	6681.0(13)	2198.2(10)	25.9(3)
C(1)	6706(2)	5225(2)	1821(2)	61.9(6)
C(2)	4307(2)	7326(2)	271.0(15)	48.7(5)
C(3)	6242(2)	8348(2)	1176(2)	61.7(6)
C(4)	4586(2)	9750.2(18)	3480.4(17)	44.8(4)
C(5)	6730.2(19)	6761(2)	4014.1(19)	52.8(5)
C(6)	4048(2)	7313(2)	5065.2(14)	42.4(4)
C(7)	4165.9(14)	7385.2(14)	2636.9(12)	24.8(3)
C(8)	1930.5(18)	5312.4(16)	1991.0(13)	32.6(3)
C(9)	1307(3)	5565(2)	892.0(17)	62.0(6)
C(10)	3461(2)	4357.1(18)	2085.8(17)	50.7(5)
C(11)	1131(3)	4599(2)	2830.0(19)	62.6(6)
C(12)	-225.8(15)	8256.0(17)	3818.7(12)	29.3(3)
C(13)	-1502.2(18)	9295(2)	4205.7(16)	43.4(4)
C(14)	474(2)	6995(2)	4743.4(14)	42.3(4)
C(15)	252.2(15)	10470.3(15)	2001.1(12)	28.0(3)
C(16)	-560(2)	11837.4(18)	2327.3(16)	42.6(4)
C(17)	1417.4(19)	10733.5(18)	1283.5(14)	39.1(4)
C(18)	-729.2(18)	10082.7(19)	1391.5(14)	39.8(4)

Tabelle 7.2.2.2 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **56b**.

P(1)-N	1.5379(12)	Si(2)-C(4)	1.8703(17)
P(1)-C(7)	1.6628(14)	Si(2)-C(5)	1.8790(18)
P(1)-P(2)	2.1897(5)	N-C(8)	1.4644(18)
P(2)-C(12)	1.8617(15)	C(8)-C(9)	1.518(3)
P(2)-C(15)	1.8916(15)	C(8)-C(10)	1.526(3)
Si(1)-C(7)	1.8625(15)	C(8)-C(11)	1.527(2)
Si(1)-C(2)	1.872(2)	C(12)-C(14)	1.523(2)
Si(1)-C(1)	1.8740(19)	C(12)-C(13)	1.538(2)
Si(1)-C(3)	1.882(2)	C(15)-C(18)	1.528(2)
Si(2)-C(7)	1.8696(16)	C(15)-C(17)	1.532(2)
Si(2)-C(6)	1.8699(19)	C(15)-C(16)	1.539(2)
N-P(1)-C(7)	136.85(7)	P(1)-C(7)-Si(1)	121.92(9)
N-P(1)-P(2)	109.60(5)	P(1)-C(7)-Si(2)	118.89(8)
C(7)-P(1)-P(2)	113.34(5)	Si(1)-C(7)-Si(2)	119.03(7)
C(12)-P(2)-C(15)	106.67(7)	N-C(8)-C(9)	108.38(14)
C(12)-P(2)-P(1)	99.46(5)	N-C(8)-C(10)	113.85(14)
C(15)-P(2)-P(1)	100.54(5)	C(9)-C(8)-C(10)	110.59(16)
C(7)-Si(1)-C(2)	111.77(8)	N-C(8)-C(11)	105.85(14)
C(7)-Si(1)-C(1)	114.20(9)	C(9)-C(8)-C(11)	109.53(17)
C(2)-Si(1)-C(1)	109.87(11)	C(10)-C(8)-C(11)	108.48(17)
C(7)-Si(1)-C(3)	108.38(9)	C(14)-C(12)-C(13)	109.71(14)
C(2)-Si(1)-C(3)	104.56(10)	C(14)-C(12)-P(2)	108.45(11)
C(1)-Si(1)-C(3)	107.52(11)	C(13)-C(12)-P(2)	110.94(11)
C(7)-Si(2)-C(6)	114.19(7)	C(18)-C(15)-C(17)	109.72(14)
C(7)-Si(2)-C(4)	112.96(8)	C(18)-C(15)-C(16)	109.72(13)
C(6)-Si(2)-C(4)	108.61(9)	C(17)-C(15)-C(16)	107.86(14)
C(7)-Si(2)-C(5)	108.08(9)	C(18)-C(15)-P(2)	114.48(11)
C(6)-Si(2)-C(5)	103.21(10)	C(17)-C(15)-P(2)	108.69(10)
C(4)-Si(2)-C(5)	109.27(9)	C(16)-C(15)-P(2)	106.12(11)
C(8)-N-P(1)	139.32(11)		

Tabelle 7.2.2.3 Torsionwinkel [°] für **56b**.

N-P(1)-P(2)-C(12)	34.48(7)
C(7)-P(1)-P(2)-C(12)	-149.79(8)
N-P(1)-P(2)-C(15)	-74.60(7)
C(7)-P(1)-P(2)-C(15)	101.14(8)
C(7)-P(1)-N-C(8)	30.6(2)
P(2)-P(1)-N-C(8)	-155.09(15)
N-P(1)-C(7)-Si(1)	33.63(15)
P(2)-P(1)-C(7)-Si(1)	-140.50(7)
N-P(1)-C(7)-Si(2)	-150.98(8)
P(2)-P(1)-C(7)-Si(2)	34.89(9)
C(2)-Si(1)-C(7)-P(1)	18.91(12)
C(1)-Si(1)-C(7)-P(1)	-106.58(12)
C(3)-Si(1)-C(7)-P(1)	133.62(11)
C(2)-Si(1)-C(7)-Si(2)	-156.47(9)
C(1)-Si(1)-C(7)-Si(2)	78.04(12)
C(3)-Si(1)-C(7)-Si(2)	-41.77(12)
C(6)-Si(2)-C(7)-P(1)	33.43(11)
C(4)-Si(2)-C(7)-P(1)	-91.34(11)
C(5)-Si(2)-C(7)-P(1)	147.65(10)
C(6)-Si(2)-C(7)-Si(1)	-151.05(9)
C(4)-Si(2)-C(7)-Si(1)	84.19(10)
C(5)-Si(2)-C(7)-Si(1)	-36.83(11)
P(1)-N-C(8)-C(9)	-133.39(18)
P(1)-N-C(8)-C(10)	-9.9(2)
P(1)-N-C(8)-C(11)	109.19(19)
C(15)-P(2)-C(12)-C(14)	171.10(11)
P(1)-P(2)-C(12)-C(14)	67.00(11)
C(15)-P(2)-C(12)-C(13)	-68.34(13)
P(1)-P(2)-C(12)-C(13)	-172.44(11)
C(12)-P(2)-C(15)-C(18)	-32.41(13)
P(1)-P(2)-C(15)-C(18)	70.90(11)
C(12)-P(2)-C(15)-C(17)	-155.46(11)
P(1)-P(2)-C(15)-C(17)	-52.15(11)
C(12)-P(2)-C(15)-C(16)	88.76(12)
P(1)-P(2)-C(15)-C(16)	-167.93(10)

8. Literaturverzeichnis

- [1] Michaelis A., *Ann. Chem.*, **1903**, 326, 129.
- [2] Reppe W., Schweckendiek W.J., *Annalen*, **1948**, 104, 560.
- [3] Drinkard W. C., Lindsey R. V., *U. S. Pat.*, 3,655,723, **1970**, DuPont.
- [4] Fiorini M., Giongo G. M., Marcati F., Marconi W., *J. Mol. Catal.*, **1976**, 1, 451.
- [5] Fiorini M., Marcati F., Giongo G. M., *J. Mol. Catal.*, **1978**, 4, 125.
- [6] Fiorini M., Marcati F., Giongo G. M., *J. Mol. Catal.*, **1978**, 3, 385.
- [7] Fiorini M., Giongo G. M., *J. Mol. Catal.*, **1979**, 5, 303.
- [8] Fiorini M., Giongo G. M., *J. Mol. Catal.*, **1980**, 7, 411.
- [9] Zubiri M. R., Milton H. L., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., *Polyhedron*, **2004**, 23, 865.
- [10] Zubiri M. R., Milton H. L., Cole-Hamilton D. J., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., *Polyhedron*, **2004**, 23, 693.
- [11] Slawin A. M. Z., Wheatley J., Wheatley M. V., Woollins J.D., *Polyhedron*, **2003**, 22, 1397.
- [12] Aucott S. M., Slawin A. M. Z., , Woollins J. D., *Polyhedron*, **2003**, 22, 361.
- [13] Appleby T., Aucott S. M., Clarke M. L., Slawin A. M. Z., , Woollins J. D., *Polyhedron*, **2002**, 21, 2639.
- [14] Ewart G., Lane A.P., McKechnie J., Payne D.S., *J. Chem. Soc. Sect. A*, **1964**, 1543.
- [15] Naili S., Mortreux A., Agbossou F., *Tetrahedron, Asymmetry*, **1998**, 9, 3421.
- [16] Ly T. Q., Slawin A. M. Z., , Woollins J. D., *Polyhedron*, **1999**, 18, 1761.
- [17] Kühl O., Lönnecke P., *Inorg Chem*, **2002**, 41, 4315.
- [18] Contreras R., Grevy J. M., García-Hernández Z., Güizado-Rodríguez M., Wrackmeyer, *B Heteroatom Chem*, **2001**, 12, 542.
- [19] Vogt R., Jones P G., Kolbe A., Schmutzler R., *Chem Ber*, **1991**, 2705.

- [20] Braunstein P., Frison C., Morise X., Adams R. D., *J Chem Soc, Dalton Trans*, **2000**, 2205.
- [21] Fenske D., Maczek B., Maczek K., *Z Anorg All Chem*, **1997**, 623, 1113.
- [22] Wilburn J. C., Neilson R. H., *Inorg Chem*, **1977**, 16, 2519.
- [23] Chivers T., Parvez M., Seay M. A., *Inorg Chem*, **1994**, 33, 2147.
- [24] Poetschke N., Nieger M. , Khan M. A., Niecke E., Ashby M. T., *Inorg Chem*, **1997**, 36, 4087.
- [25] Kühl O., Blaurock S., Sieler J., Hey-Hawkins E., *Polyhedron*, **2001**, 20, 111.
- [26] Genkina G. K., Gilyarov V. A., Kabachnik M. I., *Zh Obshch Khim*, **1968**, 38, 2513.
- [27] Balakrishna M. S., Sreenivasa Reddy V., Krishnamurthy S. S., Nixon J. F., Burckett J. C. T. R., St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 129, 1.
- [28] Appleby T., Woollins J. D., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 235, 121.
- [29] Schmidpeter A., Rossknecht H., *Angew. Chem.*, 8 **1969**, 572.
- [30] Scherer O. J., Janssen W. M., *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 20, 111.
- [31] Foss V. L., Veits A., Tretyakova T. E., Lutsenko I. F., *Zh. Obshch. Khim.*, **1977**, 47, 954.
- [32] Foss V. L., Lutsenko I. F., *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 12, 917.
- [33] Fei Z., Scopelliti R., Dyson P. J., *Dalton Trans.*, **2003**, 2772.
- [34] Niecke E., Flick W., *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 586.
- [35] Becker G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 423, 242.
- [36] Mulliken R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4493.
- [37] Pitzer K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 2140.
- [38] Gier T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1769.
- [39] Märkl G., *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 907.
- [40] Dimroth K., Hoffmann P., *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 433.
- [41] Dimroth K., Hoffmann P., *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 1325.
- [42] Appel R., Cassar C., Immenkeppel M., Knoch F., *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 905.

- [43] Deschamps B., Mathey F., *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, 83; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1010.
- [44] Klebach T. C., Bickelhaupt F., Lourens R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4886.
- [45] Klebach T. C., Bickelhaupt F., Lourens R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4773.
- [46] Hopkinson M. J., Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 513.
- [47] Eshtiagh-Hosseini H. E., Kroto H. W., Nixon J. F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 653.
- [48] Becker G., Mundt O., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 462, 130.
- [49] Markovskii L. N., Romanenko V. D., Pidvarko T. I., *Zh. Obshch. Khim.*, **1982**, 52, 1925.
- [50] Issleib K., Schmidt H., Leißring E., *Z. Chem.*, **1986**, 26, 406.
- [51] Appel R., Immenkeppel M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 553, 7.
- [52] Appel R., Westerhaus A., *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 578.
- [53] Cowly A. H., Kemp R. A., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1981**, 11, 591.
- [54] Bugnariu D., *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2007**.
- [55] Gudat D., Niecke E., Sachs W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 545, 7.
- [56] Romanenko V. D., Kachkovskaya L. S., Povolotskii M. I., Chernega A. N., Antipin M. Yu., Struchkov Yu. T., Markovskii L. N., *Zh. Obshch. Khim.*, **1988**, 55, 958.
- [57] Appel R., Kündgen U., *Angew. Chem.*, **1982**, 21, 227.
- [58] Appel R., Kündgen U., Knoch F., *Chem. Ber.*, **1985**, 118, 1352.
- [59] Romanenko V. D., Polyachenko L. K., Markovskii L. N., *Phosphorus Sulfur*, **1984**, 19, 189.
- [60] Romanenko V. D., Polyachenko L. K., Markovskii L. N., *Phosphorus Sulfur*, **1985**, 22, 365.
- [61] Haase M., Klingebiel U., Skoda L., *Chem. Ber.*, **1984**, 39, 1500.
- [62] Romanenko V. D., Polyachenko L. K., Markovskii L. W., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1984**, 54, 860.

- [63] Prischchenko A. A., Gromov A. V., Luzikov Yu. N., Borisenko A. A., Lazhko E. I., Klaus K., Lutsenko I. F., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1984**, 54, 1354.
- [64] Neilson R. H., Thoma R. J., Vickovic I., Watson W., *Organometallics*, **1984**, 3, 1132-1133.
- [65] Niecke E., Schoeller W. W., Wildbrecht D.-A., *Angew. Chem.* **1981**, 93, 119.
- [66] Chernega A. N., Ruban A. V., Romanenko V. D., Markovskii L. N., Korkin A. A., Antipin M. Y., Struchkov Y. T., *Heteroatom Chem.*, **1991**, 2, 229.
- [67] Thoma R. J., Prieto C.A., Neilson R. H., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 784-788.
- [68] Riecke A., *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [69] Birzoi R. M., *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [70] Neilson R. H., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1679.
- [71] Kukhar V. P., Shevschenko I. V., Kolodyazhnyi O. I., *Zh. Obshch. Khim.*, **1985**, 55, 264.
- [72] Neilson R., Boyd B. A., Dubois D. A., Hani R., Scheide G. M., Shore J. T., Wettermark U. G., *Phosphorus and Sulfur*, **1987**, 30, 463.
- [73] Lutsenko I. F., Prishchenko A. A., Borisenko A. A., Novikova Z. S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1981**, 256, 1401.
- [74] Prishchenko A. A., Gromov A. V., Luzikov Yu. N., Borisenko A. A., Lozhko E. I., Klaus K., Lutsenko I. F., *Zh. Obshch. Khim.*, **1984**, 54, 1520.
- [75] Ruf R., *Dissertation*, Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, **2000**.
- [76] Neilson R., *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, 18, 43.
- [77] Ford R. R., Li B., Neilson R. H., Thoma R. J., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1993-1997.
- [78] Thelen V., Schmidt D., Nieger M., Niecke E., Schoeller W.-W., *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 354.
- [79] Mahnke J., Zanin A., du Mont W. - W., Ruthe F., Jones P. G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1447.
- [80] Mahnke J., *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2000**.
- [81] Gust T., *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2003**.

- [82] Zota V., *Dissertation*, Universität Bonn, **1999**.
- [83] Volkholz C., *Dissertation*, Universität Bonn, **2005**.
- [84] Ford Randal R., Neilson Robert H., *Polyhedron*, **1986**, 5(3), 643-53.
- [85] Boeske J., Niecke E., Ocando-Mavarez E., Majoral J. P., Bertrand G., *Inorganic Chemistry*, **1986**, 25(16), 2695-8.
- [86] Niecke E., Schoeller W. W., Wildbredt D.-A., *Angew. Chem.*, **1981**, 20 , 119.
- [87] David G., Niecke E., Nieger M., Radseck J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2191 – 2192.
- [88] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*, Harper Collins College Publishers, New York, 4th Edition, **1993**.
- [89] Neumann C., Seifert T., Storch W., Vosteen M., Wrackmeyer B., *Angew. Chem.*, **2001**, 40, 18.
- [90] Goers C., *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [91] Du Mont W. -W., Müller L. P., Müller L., Vollbrecht S., Zanin A., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 417.
- [92] Lafaille L., Burgada R., Mathis F., *Compt. Rend.*, **1970**, 270C, 1138.
- [93] Kollman S., *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [94] Issleib K., Schmidt H., Wirkner Chr., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 473, 85.
- [95] Appel R., Peters J., Westerhaus A., *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 4957.
- [96] Romanenko V. D., Ruban A. V., Markovskii L. N., *Zh. Obshch. Khim.*, **1983**, 53, 778.
- [97] Niecke E., Rüger R., Schoeller W., *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 1100.
- [98] Niecke E., Metternich H. J., Streubel R., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 67-69.
- [99] Arbuzov E.A., Vinogradova V. S., *Izvestiya Akademii Navk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1957**, 284.
- [100] Foss V. L., Veits Yu. A., Ghernykh T. E., Lutsenko I. F., *Zh. Obshch. Khim.*, **1984**, 54, 2670.
- [101] Veits Yu. A., Neganova E. G., Borisenko A. A., Foss V. L., Lutsenko I. F., *Zh. Obshch. Khim.*, **1989**, 59, 1733.
- [102] H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1681

- [103] Niecke E., Detsch R., Nieger M., *Chem. Ber.*, **1989**, 123, 797.
- [104] Chen H., Jutzi P., Leffers W., Olmstead M. M., Power P. P., *Organometallics*, **1991**, 10, 1282.
- [105] Rogers R. D., Atwood J. L., Rausch M. D., Macomber D. W., Hart W. P., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 238, 79.
- [106] Zaegel F., Gallucci J. C., Meunier P., Gautheron B., Sivik M. R., Paquette L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6466.
- [107] Gallucci J. C., Gobley O., Zaegel F., Meunier P., Gautheron B., Lange H., Gleiter R., Kozmina N., Paquette L. A., *Organometallics*, **1998**, 17, 111.
- [108] Bock H., Hauck T., Näther C., Havlas Z., *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 650.
- [109] Neander S., Tio F. E., Buschmann R., Behrens U., Olbrich F., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 582, 58.
- [110] Niecke E., Schäfer H. –G., *Chem. Ber.*, **1985**, 115, 185-200.
- [111] Niecke E., Scherer O. J., *Nach. Chem. Tech.*, **1975** (23), 395.
- [112] Neemann J., Kliengebiel U., *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 527.
- [113] Cowley A. H., Lattman M., Wilburn J. C., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2916.
- [114] Scherer O. J., *Nach. Chem. Tech. Lab.*, **1980**, 28, 392.
- [115] Niecke E., Gudat D., Symalla E., *Angew. Chem.*, **1986**, (9), 98, 817-818.
- [116] Schilbach W., von der Gonna V., Gudat D., Nieger M., Niecke E., *Angew. Chem.*, **1994**, (9), 116, 1036-1039.
- [117] Berger S., Braun S., Kalinowski H. O., *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie, Georg thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, 135-139.
- [118] Markovskii L. N., Romanenko V. D., Ruban A. V., Polyachenko L. K., *Zh. Obshch. Khim.*, **1986**, 56, 1907.
- [119] Walker B. J., *Organophosphorus Chemistry*, Penguin library of physical sciences: Chemistry, **1972**, S.213-214.
- [120] Schinkels B., Ruban A., Nieger M., Niecke E., *Chem. Commun.*, **1997**, 293-294.
- [121] Rossknecht H., Schmidtpeter A., *Z. Naturforsch., Teil B*, **1971**, 26, 81.

- [122] Majoral J. P., Roques C., Mazières M. R., Jaud J., Sanchez M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1496-1498.
- [123] Chernega A. N., Rusanov E. B., Ruban A. V., Romanenko V. D., *Zh. Obshch. Khim.*, **1991**, 32, 117.
- [124] Quast H., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1979**, 27, 120.
- [125] Baudler M., *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 755.
- [126] Niecke E., Seyer A., Wildbredt D.-A., *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 687.
- [127] Koster R., Schubler W., Synoradzki L., *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 1105.
- [128] Karsch H. H., Zellner K., Mikulcik P., Lachmann J., Müller G., *Organometallics* **1990**, 9, 190.
- [129] Karsch H. H., Deubelly B., Hoffmann J., Pieper U., Müller G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3654.
- [130] Karsch H. H., Grauvogl G., Mikulcik P., Bissinger P., Müller G., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 465, 65.
- [131] Karsch H. H., Appelt A., Müller G., *Angew. Chem.*, **1986**, 25, 832.
- [132] Karsch H. H., Ferazin G., Bissinger P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, 505.
- [133] Clegg W., Doherty S., Izod K., O'Shaughnessy P., *Chem. Comm.*, **1998**, 1129.
- [134] Clegg W., Izod K., O'Shaughnessy P., *Organometallics*, **1999**, 18; 2939.
- [135] Izod K., Clegg W., Liddle S. T., *Organometallics*, **2001**, 20, 367.
- [136] C. Elschenbroich, A. Salzer, „*Organometallchemie*“, B.G. Teubner Stuttgart, **1988**.
- [137] Druckenbrodt C., *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2000**.
- [138] Karsch H. H., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 95.
- [139] Lutsenko I. F., Prishenko A. A., Borisenko A. A., Novikova Z. S., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1981**, 256, 1401.
- [140] Schmitz M., Leininger S., Bergsträßer U., Regitz M., *Heteroatom Chemistry* **1998**, 9, 4, 453.
- [141] Perrin D. D., Amarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1988**.

- [142] Shiina K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9266.
- [143] Sisido K., Kozima S., *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 907.
- [144] Hartkopf U., De Meijere A., *Angewandte Chemie*, **1982**, 94, 6, 444.
- [145] Diemer S., Noerth H., Polborn K., Storch W., *Chemische Berichte*, **1992**, 125, 2, 389.
- [146] Wolfsberger W., *Chem. Ztg.*, **1986**, 110, 449-450.
- [147] Müller L., *Dissertation*, **1998**, Technische Universität Braunschweig.
- [148] Martens R., *Dissertation*, **1993**, Universität Oldenburg.
- [149] Zanin A., *Dissertation*, **1996**, Technische Universität Braunschweig.
- [150] Gynane M. J. S., Hudson A., Lappert M. F., Power P. P., Goldwhite H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2428 – 2433.